

การตรวจวัดสารซินนาริซีนด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าโดยใช้ขั้วไฟฟ้า  
กลาสซีคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยผนังคาร์บอนนาโนทิวบ์

ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF CINNARIZINE  
USING MULTI-WALL CARBON NANOTUBE-MODIFIED  
GLASSY CARBON ELECTRODE



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2548

ISBN 974-15-1900-1

การตรวจวัดสารซินนาริซีนด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าโดยใช้ขั้วไฟฟ้า  
กลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์

ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF CINNARIZINE  
USING MULTI-WALL CARBON NANOTUBE-MODIFIED  
GLASSY CARBON ELECTRODE



พิริยะ ศรีเจ้า

PIRIYA SRICHAO

ฉพ.  
พ ๗๓๓ ก  
๒๕๕๘

เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน..... 60902  
วัน,เดือน,ปี... ๖...๓...ค. ๒๕๕๘

b. 11591912  
i. ....

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาเคมี  
บัณฑิตวิทยาลัย  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
พ.ศ. ๒๕๕๘

ISBN 974-15-1900-1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF CINNARIZINE  
USING MULTI-WALL CARBON NANOTUBE-MODIFIED  
GLASSY CARBON ELECTRODE**



**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF SCIENCE IN CHEMISTRY  
SCHOOL OF GRADUATE STUDIES  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

**2005**

**ISBN 974-15-1900-1**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**COPYRIGHT 2005**

**SCHOOL OF GRADUATE STUDIES**

**KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การตรวจวัดสารซินนาริซินด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าโดยใช้ ขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์ คาร์บอนนาโนทิวบ์
นักศึกษา	นายพิริยะ ศรีเจ้า
รหัสนักศึกษา	43065501
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	เคมี (เคมีวิเคราะห์)
พ.ศ.	2548
อาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์	รศ. ดร. สุวรรณ ไชยสิทธิ์

### บทคัดย่อ

วิธีการทางเคมีไฟฟ้าที่ใช้ในการตรวจวัดซินนาริซิน โดยใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนให้ผลในการตรวจวัดที่ดี จากการศึกษาด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีพบว่าซินนาริซินให้ฟีกออกซิเดชันที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ 0.95 V (เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์) เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน ตรวจวัดซินนาริซินในสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 จากการเปรียบเทียบระหว่างขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงและไม่ได้ปรับปรุงด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์ พบว่าขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุงด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์ให้กระแสของ ฟีกออกซิเดชันของซินนาริซินสูงกว่าอย่างเห็นได้ชัด จากการศึกษาด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ พบว่าขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนมีช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงในการตรวจวัดซินนาริซิน อยู่ในช่วง 10–100 ppm ( $R^2=0.9977$ ) และมีค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด 0.47 ppm (S/N=3) มีค่าการทำซ้ำ 3.16 %RSD (n=20) ส่วนขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์มีช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงในการตรวจวัดซินนาริซินอยู่ในช่วง 5–100 ppm ( $R^2=0.9979$ ) และมีค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด 0.24 ppm (S/N=3) มีค่าการทำซ้ำ 5.27 %RSD (n=20) อายุการใช้งาน 5 ครั้งและจากการทดลองตรวจวัดซินนาริซินในตัวอย่างยาด้วยขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน (GC) พบว่ามีค่า % recovery เท่ากับ 103.20 % recovery และขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC) มีค่า % recovery เท่ากับ 102.96 % recovery

<b>Thesis Title</b>	Electrochemical Determination of Cinnarizine Using Multi-Wall Carbon Nanotube-Modified Glassy Carbon Electrode
<b>Student</b>	Mr. Piriya Srichao
<b>Student ID.</b>	43065501
<b>Degree</b>	Master of Science
<b>Programme</b>	Chemistry (Analytical Chemistry)
<b>Year</b>	2005
<b>Thesis Advisor</b>	Assoc. Prof. Dr. Suwan Chaiyasith

### ABSTRACT

Simple and sensitive electrochemical method for the determination of cinnarizine base on glassy carbon electrode. The cyclic voltammetric techniques showed that cinnarizine yields a well-defined oxidation peak whose potential is 0.95 V (versus Ag/AgCl reference electrode) at carbon glassy carbon electrode in 0.1 M phosphate buffer in methanol 20% (v/v) pH 4.0 . Compared with bare glassy carbon electrode, the multi-wall carbon nanotube-modified glassy carbon electrode significantly enhances the oxidation peak current of cinnarizine. Differential pulse voltammetry technique showed linear range 10–100 ppm ( $R^2=0.9977$ ), the detection limit was 0.47 ppm (S/N=3) and reproducibility 3.16 %RSD (n=20) for determination of cinnarizine by glassy carbon electrode. The multi-wall carbon nanotube-modify glassy carbon electrode showed linear range 5–100 ppm ( $R^2=0.9979$ ) , detection limit 0.24 ppm (S/N=3), reproducibility 5.27%RSD (n=20) and lifetime five times. The percentage recovery for cinnarizine in drug sample by glassy carbon electrode was 103.20 % and multi-wall carbon nanotube-modified glassy carbon electrode was 102.96 %

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงด้วยความกรุณาจาก รศ.ดร. สุวรรณ ไชยสิทธิ์ อาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์ที่ได้ให้คำปรึกษาและข้อเสนอแนะแก่ข้าพเจ้า ข้าพเจ้าซาบซึ้งในความอนุเคราะห์และขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบพระคุณ ดร. วิบูลย์ ประดิษฐ์เวียงคำ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รศ. อรุณี คงศักดิ์ไพศาล และ รศ. ดร. อารีย์ วิเชียรฉาย ที่กรุณาสละเวลาอันมีค่ายิ่งในการเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ พร้อมกับให้ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะ ตลอดจนช่วยตรวจรายละเอียดต่าง ๆ ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้เป็นไปอย่างถูกต้อง

ขอขอบพระคุณ ดร.พิศิษฐ์ สิงห์ใจ ที่ให้ความอนุเคราะห์สัมภาษณ์ตัวต่อตัวกับนาโนทิพย์ ผศ. ดร. พัทธนี เจริญยิ่ง และ รศ. ดร. นิพนธ์ วงศ์วิเศษศิริกุล ที่กรุณาให้คำปรึกษาเกี่ยวกับกลไกในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของซินนาริซีน

ขอขอบคุณภาควิชาเคมีและเจ้าหน้าที่ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความอนุเคราะห์สารเคมี เครื่องมือ สถานที่ และแนะนำสิ่งต่างๆ สำหรับการวิจัยครั้งนี้

สุดท้ายขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ และครอบครัวที่เคารพรักยิ่ง ที่เป็นกำลังใจและให้การสนับสนุนต่อผู้วิจัยตลอดมา

คุณค่าและประโยชน์อันพึงมีจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอบแต่ผู้มีพระคุณทุกท่าน

(นาย พิริยะ ศรีเจ้า)

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VIII
สารบัญรูป.....	X
รายการคำย่อและสัญลักษณ์.....	XV
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของวิทยานิพนธ์.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 สมบัติของซินนารีซีน.....	4
2.1.1 ชื่อสมบัติทางกายภาพ และ สมบัติทางเคมีของซินนารีซีน.....	4
2.1.2 สมบัติทางเภสัชวิทยาของซินนารีซีน.....	5
2.2 เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า.....	6
2.2.1 เซลล์ไฟฟ้าเคมี.....	7
2.2.2 การนำพาไอออนในสารละลาย.....	7
2.2.2.1 ไมเกรชัน.....	7
2.2.2.2 การแพร่.....	8
2.2.2.3 การพา.....	8
2.2.3 ไชคลิกโวลแทมเมตรี.....	8
2.2.4 พัลส์โวลแทมเมตรี.....	12
2.2.4.1 สัญญาณกระตุ้นแบบพัลส์.....	12
2.2.4.2 การประยุกต์ใช้เทคนิคพัลส์โวลแทมเมตรี.....	15
2.2.5 เครื่องมือและการจัดอุปกรณ์ในการทำโวลแทมเมตรี.....	16

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.2.5.1 ส่วนประกอบของเซลล์โวลแทมเมตรี.....	16
2.2.5.2 ขั้วไฟฟ้า.....	19
2.2.5.3 อุปกรณ์วัดค่าทางไฟฟ้า.....	21
2.3 คาร์บอนนาโนทิวบ์.....	23
2.3.1 โครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์ .....	23
2.3.2 วิธีการสังเคราะห์.....	24
2.3.2.1 วิธี Arc Discharge.....	26
2.3.2.2 วิธี Laser Ablation.....	26
2.3.2.3 วิธี Chemical Vapor Deposition (CVD) .....	26
2.3.3 คุณสมบัติและการประยุกต์คาร์บอนนาโนทิวบ์.....	27
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	31
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	34
3.1 อุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย.....	34
3.1.1 สารเคมี.....	34
3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	34
3.2 การจัดอุปกรณ์การวิจัย.....	35
3.3 วิธีการทดลอง.....	36
3.3.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์.....	36
3.3.1.1 การล้างมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์.....	37
3.3.1.2 การเตรียมสารแขวนลอย (Suspension) ของมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์.....	37
3.3.1.3 การล้างขั้วไฟฟ้า.....	37
3.3.1.4 การเตรียมขั้วไฟฟ้า MWNT-GC.....	37
3.3.2 การศึกษาชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในการตรวจวัดซินนาริซิน.....	38
3.3.3 การศึกษาชนิดของขั้วไฟฟ้าในการตรวจวัดซินนาริซิน.....	38
3.3.4 การศึกษาผลของมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ในการตรวจวัดซินนาริซิน.....	38

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3.3.5 การศึกษาผลของ pH ของฟอสเฟตบัฟเฟอร์ในการตรวจวัดซินนารีซิน.....	39
3.3.6 การศึกษาผลของความเข้มข้นของสารแขวนลอย (Suspension) มัลติวอลต์คาร์บอนนาโนทิวบ์/DMF ในการตรวจวัดซินนารีซิน.....	39
3.3.7 การศึกษาผลของปริมาตรของสารแขวนลอย (Suspension) มัลติวอลต์คาร์บอนนาโนทิวบ์/DMF ในการตรวจวัดซินนารีซิน.....	39
3.3.8 การศึกษาผลของ scan rate ต่อการเกิดปฏิกิริยาของซินนารีซินบน ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า.....	40
3.3.9 การศึกษาช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของขั้วไฟฟ้า (Linear range)...	40
3.3.10 ค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด (Detection limit).....	40
3.3.11 การศึกษาคูสมบัตินี้ของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาได้.....	41
3.3.11.1 ค่าการทำซ้ำ (Reproducibility).....	41
3.3.11.2 อายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้า (Life time).....	41
3.3.12 การประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณซินนารีซินในยาตัวอย่าง.....	41
<b>บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล.....</b>	<b>43</b>
4.1 ผลการศึกษาชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในการตรวจวัดซินนารีซิน.....	43
4.2 ผลการศึกษาชนิดของขั้วไฟฟ้าในการตรวจวัดซินนารีซิน.....	44
4.3 ผลการศึกษาผลของมัลติวอลต์คาร์บอนนาโนทิวบ์ในการตรวจวัดซินนารีซิน.....	46
4.4 ผลการศึกษา pH ที่เหมาะสมของบัฟเฟอร์ในการตรวจวัดซินนารีซิน.....	48
4.5 ผลการศึกษาผลของความเข้มข้นของสารแขวนลอย (Suspension) ของมัลติวอลต์คาร์บอนนาโนทิวบ์/DMF ในการตรวจวัดซินนารีซิน.....	52
4.6 ผลการศึกษาผลของปริมาตรของสารแขวนลอย (Suspension) มัลติวอลต์คาร์บอนนาโนทิวบ์/DMF ในการตรวจวัดซินนารีซิน.....	54
4.7 ผลการศึกษาผลของ scan rate ต่อการเกิดปฏิกิริยาของซินนารีซิน บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า.....	56
4.8 ผลการศึกษาช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของขั้วไฟฟ้า (Linear range).....	59
4.9 ค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด (Detection limit).....	61
4.10 ค่าการทำซ้ำ (Reproducibility).....	61

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.11 อายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้า (Life time).....	62
4.12 ผลการประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ยาตัวอย่าง.....	63
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	65
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	65
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	66
เอกสารอ้างอิง.....	67
ภาคผนวก.....	70
ภาคผนวก ก. การเตรียมสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย.....	71
ภาคผนวก ข. ข้อมูลผลการวิจัยและการคำนวณ.....	74
ข.1 ผลของการศึกษา pH ที่เหมาะสมในการวัดซินนาริซีน.....	74
ข.2 ผลของการศึกษาผลของความเข้มข้นของสารแขวนลอย (Suspension) มัลติวอลต์คาร์บอนนาโนทิวป์/DMF ในการตรวจวัดซินนาริซีน.....	75
ข.3 ผลการศึกษาผลของปริมาตรของสารแขวนลอย (Suspension) มัลติวอลต์คาร์บอนนาโนทิวป์/DMF ในการตรวจวัดซินนาริซีน.....	76
ข.4 ผลการศึกษาผลของ scan rate ต่อการเกิดปฏิกิริยาของซินนาริซีนบน ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า.....	78
ข.5 ผลการศึกษาช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของขั้วไฟฟ้า (Linear range).....	79
ข.6 ผลการหาค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด (Detection limit).....	82
ข.7 ค่าการทำซ้ำ (Reproducibility).....	87
ข.8 อายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้า (Life time).....	90
ข.9 การประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ยาตัวอย่าง.....	90
ประวัติผู้เขียน.....	93

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 เทคนิควิธีการทางเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า.....	6
2.2 สรุปวิธีการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ 3 วิธีหลัก.....	25
2.3 สรุปวิธีการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์โดยวิธี CVD แบบต่าง ๆ.....	27
2.4 คุณสมบัติทางไฟฟ้า กลศาสตร์ และทางเคมีที่สำคัญของคาร์บอนนาโนทิวบ์.....	28
2.5 การประยุกต์ใช้งานของคาร์บอนนาโนทิวบ์.....	29
3.1 การเตรียมตัวอย่างในการตรวจวัดปริมาณซินนาริซินในเมล็ดยา.....	42
ก.1 การเตรียมสารละลายซินนาริซินความเข้มข้นต่าง ๆ.....	73
ข.1 ผลการทดลองการศึกษา pH ที่เหมาะสมในการตรวจวัดซินนาริซินด้วยขั้วไฟฟ้า GC...	74
ข.2 ผลการทดลองการศึกษา pH ที่เหมาะสมในการตรวจวัดซินนาริซินด้วย ขั้วไฟฟ้า MWNT-GC.....	74
ข.3 ผลการทดลองการศึกษาผลของความเข้มข้นสารแขวนลอย (Suspension) ของมัลติวอลล์ คาร์บอนนาโนทิวบ์/DMF ในการตรวจวัดซินนาริซิน.....	75
ข.4 ผลการทดลองการศึกษาผลของปริมาตรสารแขวนลอย (Suspension) ของมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์/DMF ในการตรวจวัดซินนาริซิน.....	77
ข.5 ผลการทดลองการศึกษาผลของ scan rate ต่อการเกิดปฏิกิริยาของซินนาริซินบน ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า GC.....	78
ข.6 ผลการทดลองการศึกษาผลของ scan rate ต่อการเกิดปฏิกิริยาของซินนาริซินบน ผิวหน้าขั้วไฟ MWNT-GC.....	78
ข.7 ผลการทดลองการศึกษาช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของขั้วไฟฟ้า GC.....	79
ข.8 ผลการทดลองการศึกษาช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของขั้วไฟฟ้า MWNT-GC.....	80
ข.9 สัญญาณ Noise ของ 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 โดยใช้ขั้ว ไฟฟ้า GC.....	82
ข.10 สัญญาณ Noise ของ 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 โดยใช้ขั้ว ไฟฟ้า MWNT-GC.....	85
ข.11 ค่าการทำซ้ำของขั้วไฟฟ้า GC.....	88
ข.12 ค่าการทำซ้ำของขั้วไฟฟ้า MWNT-GC.....	89
ข.13 จำนวนครั้งที่วัดกับกระแสออกซิเดชันที่วัดได้จากขั้วไฟฟ้า MWNT-GC.....	90

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
ข.14 ผลการทดลองการวิเคราะห์ปริมาณซินนาริซีนในเมล็ดชาด้วยวิธี Standard addition โดยใช้ข้าวไฟฟ้า.....	91
ข.15 ผลการทดลองการวิเคราะห์ปริมาณซินนาริซีนในเมล็ดชาด้วยวิธี Standard addition โดยใช้ ข้าวไฟฟ้า MWNT-GC.....	92



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1	โครงสร้างของซินนารีซิน.....4
2.2	(ก) โวลเทจโปรแกรมของไซคลิกโวลแทมเมทรี (ข) ไซคลิกโวลแทมโมแกรม.....8
2.3	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของปฏิกิริยา Reversible แสดงวิธีการหาความสูงพีก.....9
2.4	สัญญาณกระตุ้นแบบต่าง ๆ และโวลแทมโมแกรมที่ได้ (ก) พัลส์ปกติ (ข) ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ (ค) สแควร์-เวฟ.....14
2.5	โวลแทมโมแกรมของสารละลาย 0.1 M KCl (a) สารละลาย KCl อิ่มตัวไปด้วยอากาศทำให้เห็นรูปคลื่น (Wave) ของออกซิเจน (b) มีการไล่ออกซิเจนออกจากสารละลายบางส่วน (c) มีการไล่ออกซิเจนออกจากสารละลายทั้งหมด.....18
2.6	การจัดเซลล์สำหรับโวลแทมเมทรี (C.E. คือขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode), W.E. คือ ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode), R.E. คือขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode)).....18
2.7	ช่วงศักย์ไฟฟ้าที่สามารถให้แกขั้วไฟฟ้าแพลทินัม คาร์บอนและเมอร์คิวรี ในสารละลายต่าง ๆ กัน.....20
2.8	ผังแสดงการต่อขั้วไฟฟ้าแบบ 3 ขั้ว.....22
2.9	คาร์บอนในลักษณะโครงสร้างต่างๆและปีที่ค้นพบ.....23
2.10	โครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์ในรูปแบบต่างๆ.....24
2.11	แผนภาพการทดลองสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์จากเอทานอลบนผงนาโนของเหล็กออกไซด์ทำฟอยล์อะลูมิเนียม.....30
2.12	ภาพคาร์บอนนาโนทิวบ์ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (SEM)....30
3.1	การจัดอุปกรณ์การวิจัย โดย 1= คอมพิวเตอร์, 2 = เคสคอมพิวเตอร์, 3 = 663 VA stand, 4 = Autolab PG STAT20 และ IME 663 และ 5 = Nitrogen gas.....35
3.2	การจัดเซลล์โวลแทมเมทรี, C.E คือ ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode), W.E. คือขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode), R.E คือ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode).....36
4.1	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของซินนารีซิน 100 ppm ใน 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 และ 0.1 M อะซิเตตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 โดยใช้ ขั้วไฟฟ้า GC scan rate 50 mV/s.....43
4.2	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของซินนารีซิน 20 50 และ 100 ppm ใน 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์(20% เมทานอล) pH 4.0โดยใช้ขั้วไฟฟ้าแพลทินัม (Pt) scan rate 50 mV/s...44

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.3	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของซิงนาริซีน 20 50 และ 100 ppm ใน 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทอง (Au) scan rate 50 mV/s.....45
4.4	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ ซิงนาริซีน 20 50 และ 100 ppm ใน 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์(20%เมทานอล) pH 4.0 โดยใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน (GC) scan rate 50 mV/s.....45
4.5	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมเปรียบเทียบระหว่าง ขั้วไฟฟ้า GC กับขั้วไฟฟ้า MWNT-GC การตรวจวัด 1 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ ใน 0.1 M KCl scan rate 50 mV/s.....46
4.6	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของเปรียบเทียบระหว่าง ขั้วไฟฟ้า GC กับขั้วไฟฟ้า MWNT-GC ในการตรวจวัดซิงนาริซีน 100 ppm ใน 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 scan rate 50 mV/s.....47
4.7	การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของซิงนาริซีน.....48
4.8	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของซิงนาริซีน 100 ppm ใน 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH ต่างๆ โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC scan rate 50 mV/s.....48
4.9	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของซิงนาริซีน 100 ppm ใน 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20%เมทานอล) pH ต่างๆโดยใช้ขั้วไฟฟ้า MWNT-GC scan rate 50 mV/s.....49
4.10	พัลส์โวลแทมโมแกรมของซิงนาริซีน 100 ppm ใน 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH ต่างๆโดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC scan rate 25 mV/s pulse amplitude 25 mV.....50
4.11	พัลส์โวลแทมโมแกรมของซิงนาริซีน 100 ppm ใน 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH ต่างๆ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าMWNT-GC scan rate 25 mV/s pulse amplitude 25 mV.....50
4.12	ความสัมพันธ์ระหว่าง กระแสออกซิเดชัน สักย์ไฟฟ้า และ pH ที่ได้จากพัลส์โวลแทมโมแกรมของสารละลายซิงนาริซีน 100 ppm ใน 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH ต่างๆ โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC scan rate 25 mV/s pulse amplitude 25 mV.....51

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.13 ความสัมพันธ์ระหว่าง กระแสออกซิเดชัน ศักย์ไฟฟ้า และ pH ที่ได้จากพัลส์ โวลแทมโมแกรมของสารละลายซินนาริซีน 100 ppm ใน 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH ต่างๆ โดยใช้ขั้วไฟฟ้า MWNT-GC scan rate 25 mV/s pulse amplitude 25 mV.....	51
4.14 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารแขวนลอย (Suspension) ที่หยดลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากับกระแสออกซิเดชันที่ได้จากพัลส์โวลแทมโมแกรมของ สารละลายซินนาริซีน 100 ppm ใน 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 scan rate 25 mV/s pulse amplitude 25 mV.....	53
4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารแขวนลอย (Suspension) ของมัลติวอลล์คาร์บอน นาโนทิวป์/DMF ความเข้มข้น 2 mg/ml ที่หยดลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากับ กระแสออกซิเดชันที่ได้จากพัลส์โวลแทมโมแกรมของสารละลายซินนาริซีน 100 ppm ใน 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 scan rate 25 mV/s pulse amplitude 25 mV.....	54
4.16 ภาพจำลองพื้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอน นาโนทิวป์ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (SEM) (ก) กำลังขยาย 1000x (ข) กำลังขยาย 2500x (ค) กำลังขยาย 5000x (ง) กำลังขยาย 10000x .....	55
4.17 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ ซินนาริซีน 100 ppm ใน 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC scan rate ต่างๆ.....	56
4.18 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างกระแสกับรากที่สองของ scan rate โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC..	57
4.19 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ ซินนาริซีน 100 ppm ใน 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 โดยใช้ขั้วไฟฟ้า MWNT-GC scan rate ต่างๆ.....	57
4.20 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างกระแสกับรากที่สองของ scan rate โดย ใช้ขั้วไฟฟ้า MWNT- GC.....	58
4.21 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายซินนาริซีนกับกระแสออกซิเดชันได้ จากสัญญาณพัลส์โวลแทมโมแกรม ใน 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 scan rate 25 mV/s pulse amplitude 25 mV โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC และขั้วไฟฟ้า MWNT-GC.....	59
4.22 ช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของซินนาริซีนเมื่อตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC.....	60

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.23 ช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของซินนารีซินเมื่อตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้า MWNT-GC.....	60
4.24 อายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC).....	62
4.25 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสที่ตรวจวัดได้กับความเข้มข้นของซินนารีซินมาตรฐานที่เติมลงโดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC.....	63
4.26 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสที่ตรวจวัดได้กับความเข้มข้นของซินนารีซินมาตรฐานที่เติมลงไปโดยใช้ขั้วไฟฟ้า MWNT-GC.....	64
ข.1 พัลส์โวลแทมโมแกรมของสารละลายซินนารีซินความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 โดยใช้ขั้วไฟฟ้า MWNT-GC ที่เตรียมจากสารแขวนลอย (Suspension) ความเข้มข้น ต่างๆ scan rate 25 mV/s pulse amplitude 25 mV.....	76
ข.2 พัลส์โวลแทมโมแกรมของสารละลายซินนารีซินความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 โดยใช้ขั้วไฟฟ้า MWNT-GC ที่เตรียมจากสารแขวนลอย (Suspension) ความเข้มข้น 2 mg/ml ปริมาตรต่างๆ scan rate 25 mV/s pulse amplitude 25 mV.....	77
ข.3 พัลส์โวลแทมโมแกรมของสารละลายซินนารีซินความเข้มข้น 10 20 50 และ 100 ppm ในสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 scan rate 25 mV/s pulse amplitude 25 mV โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC.....	80
ข.4 พัลส์โวลแทมโมแกรมของสารละลายซินนารีซินความเข้มข้น 5 10 20 50 และ 100 ppm ในสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 scan rate 25 mV/s pulse amplitude 25 mV โดยใช้ขั้วไฟฟ้า MWNT-GC.....	81
ข.5 ช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของซินนารีซินที่ตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC.....	84
ข.6 ช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของซินนารีซินที่ตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้า MWNT-GC.....	86

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
ข.7	
พัลส์โวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ซิงนาริซีนในเมล็ดชาด้วยวิธี Standard addition โดยเติมสารซิงนาริซีนมาตรฐานให้มีความเข้มข้น 10 20 40 และ 60 ppm ในสารละลาย 0.1M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 scan rate 25 mV/s pulse amplitude 25 mV โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC.....	91
ข.8	
พัลส์โวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ซิงนาริซีนในเมล็ดชาด้วยวิธี Standard addition โดยเติม สารซิงนาริซีนมาตรฐานให้มีความเข้มข้น 10 20 40 และ 60 ppm ในสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 โดยใช้ขั้วไฟฟ้า MWNT-GC.....	92



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## รายการคำย่อและสัญลักษณ์

A	แอมแปร์
$A$	พื้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ( $\text{cm}^2$ )
Ag/AgCl	ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์
CV	ไซคลิกโวลแทมเมทรี
CNTs	คาร์บอนนาโนทิวบ์
C.E.	ขั้วไฟฟ้าช่วย
$D$	สัมประสิทธิ์การแพร่ของสาร ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )
$E$	ศักย์ไฟฟ้า (V)
$E^{0'}$	ศักย์ฟอร์มอล (V)
$E_{p,a}$	ตำแหน่งศักย์พิกที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน (V)
$E_{p,c}$	ตำแหน่งศักย์พิกที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชัน (V)
$F$	ค่าคงที่ฟาราเดย์ ( $96487 \text{ C mol}^{-1}$ )
GC	ขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอน
g	กรัม
$i_{lim}$	กระแสจำกัด (A)
$i_p$	กระแสพิก (A)
$i_{p,a}$	กระแสพิกที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน (A)
$I_{p,c}$	กระแสพิกที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชัน (A)
$k^0$	ค่าคงที่อัตรามาตรฐาน
M	โมลาร์
mg	มิลลิกรัม
ml	มิลลิลิตร
MWCNTs	มัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์
MWNT-GC	ขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์
mol	โมล
$\text{mV s}^{-1}$	มิลลิโวลต์ต่อวินาที
ppm	หนึ่งในล้านส่วน (part per million)
Pt	แพลทินัม
$R$	ค่าคงที่ของแก๊ส ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## รายการคำย่อและสัญลักษณ์ (ต่อ)

RSD	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์
R.E.	ข้อผิดพลาดเชิงสัมพัทธ์
s	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
SCE	ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงคาโบลอมอิมิตัว
SWCNTs	ซิงเกิลวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์
v	อัตราการสแกน ( $V s^{-1}$ )
V	โวลต์
W.E.	ขั้วไฟฟ้าใช้งาน
$\mu A$	ไมโครแอมแปร์
$\mu l$	ไมโครลิตร



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

ในปัจจุบันมียาเป็นจำนวนมากที่ได้รับการขึ้นทะเบียนเป็นยาแผนปัจจุบันในประเทศไทย มูลค่าการค้าการใช้ยาสูงกว่า 60,000 ล้านบาทต่อปี [1] จัดได้ว่าการใช้ยาในประเทศไทยเป็นไปอย่างฟุ่มเฟือยเกินความจำเป็น ดังนั้นการเลือกใช้อย่างเหมาะสมจึงเป็นกลวิธีที่สำคัญประการหนึ่งที่จะช่วยลดค่าใช้จ่ายในการใช้ยา และยังจะทำให้การใช้ยาเป็นไปอย่างมีประสิทธิภาพและมีความปลอดภัยมากยิ่งขึ้น

ยาที่จำหน่ายในประเทศไทยส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของผลิตภัณฑ์สำเร็จรูปหรือเป็นการสังวัตุดิบจากต่างประเทศมาประกอบเป็นตัวยา การผลิตยาขึ้นในแต่ละครั้งจำเป็นต้องมีการตรวจสอบคุณภาพและมาตรฐานของยา เพื่อให้แน่ใจว่ายาจะเป็นประโยชน์และไม่เป็นอันตรายต่อผู้บริโภค โดยต้องตรวจสอบตั้งแต่การนำวัตถุดิบทุกชนิดมาตรวจดูคุณภาพว่าได้ตรงตามมาตรฐานหรือไม่ แล้วจึงนำมาใช้ในการผลิตยา การตรวจสอบคุณภาพและมาตรฐานยา [2] มีหลักการดังนี้คือ

1. มีส่วนผสมและตัวยาถูกต้องตามตำรับกำหนด
2. ปราศจากสารปนเปื้อน
3. มีปริมาณตัวยาสำคัญ (Active ingredients) ถูกต้องตามที่ระบุไว้ในตำรับยา
4. มีความคงตัวทางกายภาพและเคมีในสภาพแวดล้อมที่เหมาะสมคงที่ตลอดเวลาที่ยายังไม่หมดอายุ
5. ยาสามารถแตกตัว ละลาย และดูดซับไปออกฤทธิ์ในร่างกาย
6. ปราศจากอันตรายจากอาการข้างเคียงที่ไม่คาดคิด

ซินนาริซีน (Cinnarizine) [3] จัดเป็นยาแก้แพ้ชนิดหนึ่ง ใช้รักษาภาวะเสียสมดุลของหูชั้นใน (เช่น อาการเมารถเรือ , อาการบ้านหมุน , โรคมะเนียร์) และใช้บรรเทาอาการภาวะความผิดปกติของหลอดเลือดในสมองและหลอดเลือดส่วนปลาย เช่น โรคหลอดเลือดในผู้ป่วยเบาหวาน โรคหลอดเลือดแดงที่เรียกว่า intermittent claudication อาการ Raynaud's phenomenon

การวิเคราะห์หาปริมาณซินนาริซีนทำได้หลายเทคนิค เช่น ลิกวิดโครมาโทกราฟี [4, 5] ทินเลเซอร์เดนซิโตเมตรี [4] สเปกโทรโฟโตเมตรี [6, 7] และโฟลอินเจกชันเคมีลูมิเนสเซนซ์ [8] แม้ว่าเทคนิคโครมาโทกราฟีจะเป็นเทคนิคที่มีความถูกต้องสูงสามารถตรวจวัดซินนาริซีนได้ในระดับต่ำ แต่มีข้อเสียที่ต้องใช้เวลาในการวิเคราะห์นาน นอกจากนี้เครื่องมือยังมีราคาแพงและผู้ใช้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต้องมีความชำนาญ ส่วนเทคนิคสเปกโทรโฟโตเมทรีที่พัฒนาขึ้นมีความสามารถในการตรวจวิเคราะห์ปริมาณซินนาริซีนได้ในช่วงความเข้มข้นที่แคบ

ด้วยเหตุนี้ผู้วิจัยจึงมีความสนใจในการศึกษาและพัฒนาวิธีการวิเคราะห์ปริมาณซินนาริซีน (Cinnarizine) โดยใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า เนื่องจากเป็นเทคนิคที่มีความจำเพาะสูงใช้ระยะเวลาในการวิเคราะห์สั้นและการเตรียมตัวอย่างที่ไม่ยุ่งยาก โดยในงานวิจัยนี้ได้ใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีและเทคนิคดิฟเฟอร์เรนเชียลพัลส์ ในการตรวจวิเคราะห์ซินนาริซีนด้วยขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน นอกจากนี้ได้มีการนำมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (Multiwall Carbon Nanotubes ; MWCNTs) มาใช้ปรับปรุงขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการตรวจวัดซินนาริซีนให้สูงขึ้น เนื่องจากคาร์บอนนาโนทิวบ์มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ดี [9] และสามารถช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวที่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำให้สารสามารถเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้ดีขึ้น

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

ศึกษาการตรวจวิเคราะห์ซินนาริซีน (Cinnarizine) โดยใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้าเช่นเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีและเทคนิคดิฟเฟอร์เรนเชียลพัลส์ด้วยขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนและขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์

## 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการตรวจวิเคราะห์ซินนาริซีน (Cinnarizine) ด้วยขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน (GC) และขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC) ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี และเทคนิคดิฟเฟอร์เรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี เช่น pH ของสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) ที่ใช้เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ความเข้มข้นและปริมาตรของสารแขวนลอย (Suspension) มัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เหมาะสมในการปรับปรุงขั้วกลาสติคาร์บอน
2. ศึกษาผลของอัตราการสแกนต่อการเกิดปฏิกิริยาของซินนาริซีนบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน และขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์
3. ศึกษาประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมขึ้น ได้แก่ ค่าการทำซ้ำ ช่วงความสัมพัทธ์ที่เป็นเส้นตรง ค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด และอายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้า
4. วิเคราะห์ปริมาณซินนาริซีนในตัวอย่างยาด้วยขั้วไฟฟ้าที่เตรียมขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

เป็นทางเลือกหนึ่งในการตรวจวิเคราะห์ซินนาริซีน (Cinnarizine) โดยใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 2

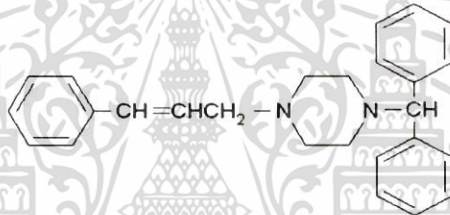
# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 สมบัติของซินนารีซีน (cinnarizine)

#### 2.1.1 ชื่อ สมบัติทางกายภาพ และทางเคมี [10]

สูตรโมเลกุล  $C_{26}H_{28}N_2$

สูตรโครงสร้าง



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของซินนารีซีน

ชื่อสามัญ ซินนารีซีน (cinnarizine)

ชื่อ IUPAC 1-(Diphenylmethyl)-4-(3-phenyl-2-propenyl)piperazine,

ชื่ออื่น ๆ 1 - *trans* - Cinnarizine - 4 - diphenylmethylpiperazine,  
1-cinnamylpiperazine, 1-*trans*-cinnamyl-4-diphenylmethylpiperazine,  
1-cinnamyl-4-benzhydrylpiperazine, 1-diphenylmethyl-4-*trans*-cinnamylpiperazine

ชื่อทางการค้า Aplactan, Aplexal, Apotomin, Artate, Carecin, Cerebolan, Cerepar, Cinaperazine, Cinazyn, Cinnacet, Cinnageron, Corathiem, Denapol, Dimitron, Eglen, Folcodal, Giganten, Glanil, Hilactan, Ixertol, Izaberizin, katoseran, Labyrin, Midronal, Mitronal, Olamin, Processine, Sedatromin, Sepan, Siptazin, Spaderizine

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์หรือมีเงื่อนไขอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้องกับการใช้งาน เมื่อผู้จัดทำเอกสารได้ใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มวล โมเลกุล (Molecular weight (g/mol))	368.50
จุดหลอมเหลว (Melting point (°C))	192
ค่าการละลายน้ำ	2 mg/100 ml

### 2.1.2 สมบัติทางเภสัชวิทยาของซินนาริซีนและข้อบ่งใช้ [3, 11, 12]

ซินนาริซีน เป็นยาแก้แพ้ในกลุ่ม ปีเปอราซีน (Piperazine) ออกฤทธิ์ในสองลักษณะ คือ เป็น Calcium blocker activity ทำให้เส้นเลือดในสมองขยาย เลือดไปเลี้ยงสมองเพิ่มขึ้นและเป็น antihistamine activity ซึ่งมีฤทธิ์ต่อ vestibular labyrinth จึงใช้บรรเทาอาการมึนงง เวียนศีรษะที่รู้สึกเหมือนวัตถุหมุนรอบร่างกาย (Vertigo) รวมถึงอาการเวียนศีรษะที่เกิดจากภาวะผิดปกติของหูชั้นใน เช่น อาการเมารถ เมาเรือ โรคมะเนียง อาการปวดศีรษะชนิดไมเกรน ชาตสมาริ ความจำเสื่อม หงุดหงิดง่าย อาการปวดศีรษะและอาการอื่นที่มีสาเหตุจากระบบไหลเวียนโลหิตไปสมองถูกรบกวน อาการปวดขาขณะเดิน ชา เป็นเหน็บบริเวณปลายนิ้วมือและเท้า ตะคริวเวลากลางคืน และอาการอื่นที่มีสาเหตุจากระบบไหลเวียนโลหิตส่วนปลายถูกรบกวน ระวังอาการเมารถ เมาเรือ

ผู้ใหญ่ : ครั้งละ 1-2 เม็ด วันละ 3 ครั้ง ห้ามรับประทานมากกว่า 9 เม็ดต่อวัน

อาการข้างเคียง

- ในระยะแรกของการได้รับยา อาจรู้สึกง่วงนอน หรือรู้สึกไม่สบายท้อง โดยทั่วไปอาการเหล่านี้จะหายไปได้เอง อาการปวดศีรษะ ปากแห้ง หรือเหงื่อออก อาจเกิดขึ้นได้แต่น้อยมาก หากรู้สึกไม่สบายเป็นอย่างมากควรปรึกษาแพทย์เพื่อลดขนาดยา
- อาการแพ้ยาเกิดขึ้นไม่บ่อยนัก อาการที่แสดงให้เห็น ได้แก่ ผื่นแดงบนผิวหนัง, คัน, หายใจติดขัด หรือหน้าบวมถ้าสังเกตพบอาการเหล่านี้ให้หยุดยาทันที
- ภายหลังจากการรักษาด้วยยานี้เป็นเวลานานน้ำหนักอาจเพิ่มได้ซึ่งปัญหานี้แก้ไขได้ด้วยการควบคุมการรับประทานอาหารให้เหมาะสม
- ภายหลังการรักษาหลายสัปดาห์ ผู้สูงอายุอาจพบปัญหาเกี่ยวกับการเคลื่อนไหว เช่น อาการสั่น, กล้ามเนื้อเกร็งเล็กน้อย หรือขาไม่หยุดนิ่งและอาจพบอาการซึมเศร้าได้ ถ้าพบอาการเหล่านี้ให้หยุดรับประทานยาชั่วคราว

ผู้ที่ควรระวังในการใช้นี้

- ผู้ที่มีประวัติแพ้ยานี้ ผู้ที่เป็นโรคพาร์กินสัน สตรีตั้งครรภ์ให้นมบุตร ผู้ที่ต้องขับรถหรือทำงานกับเครื่องจักร เพราะยาามีผลข้างเคียงทำให้ง่วงนอน

## 2.2 เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า [13]

เป็นการนำหลักการทางเคมีไฟฟ้ามาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณ หรือความเข้มข้นของสารที่ต้องการ โดยวิธีวิเคราะห์จะเกี่ยวข้องกับการวัดการตอบสนองทางไฟฟ้าของสารตัวอย่าง อันเป็นผลจากการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของสารนั้น โดยเป็นการให้สัญญาณไฟฟ้าหนึ่งๆ แก่สารตัวอย่าง ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ แล้ววัดค่าพารามิเตอร์อื่นทางไฟฟ้าของสารละลาย ที่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีขึ้น การให้สัญญาณไฟฟ้าและการวัดค่าทางไฟฟ้าที่แตกต่างกันออกไป ทำให้เกิดเป็นเทคนิควิธีการวิเคราะห์ที่มีชื่อต่างกันไป ดังสรุปแสดงในตารางที่ 2.1 โดยชื่อของเทคนิควิธีการวิเคราะห์มักถูกเรียกตามค่าทางไฟฟ้าที่ถูกวัด ซึ่งมีความสัมพันธ์กับปริมาณ หรือความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์นั้น

ตารางที่ 2.1 เทคนิควิธีการทางเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า

เทคนิควิธี	สัญญาณไฟฟ้าที่ควบคุม	สัญญาณที่ตรวจวัด
โพเทนชิอเมทรี	กระแส = 0	ศักย์
แอมแปโรเมทรี	ศักย์คงที่	กระแส
โวลแทมเมทรี	ศักย์	กระแส
คูลอมเมทรี	กระแสหรือศักย์	ปริมาณไฟฟ้า
อิเล็กโทรเกรวิเมทรี	กระแสหรือศักย์	น้ำหนักของสารที่เกาะติด

ในการทำเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า ต้องประกอบด้วยส่วนประกอบสำคัญอย่างน้อยที่สุด 3 ส่วน คือ ส่วนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งมีส่วนประกอบทางเคมีที่สามารถนำกระแสได้ ส่วนของขั้วไฟฟ้า (Electrode) ซึ่งเป็นตัวนำที่ต่อเชื่อมระหว่างอุปกรณ์การวัดและสารละลายอิเล็กโทรไลต์และส่วนสุดท้าย คือ อุปกรณ์ตรวจวัดสัญญาณไฟฟ้า ซึ่งอาจเป็นศักย์ หรือ กระแส โดยส่วนที่หนึ่งและส่วนที่สองมักถูกเรียกรวมเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมี

### 2.2.1 เซลล์ไฟฟ้าเคมี (Electrochemical cells)

เซลล์ไฟฟ้าเคมีแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ดังนี้ [14]

ก. เซลล์กัลวานิก (Galvanic cell) หรือเซลล์โวลตาอิก (Voltaic cell) เป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่เมื่อเกิดปฏิกิริยาเคมีหรือปฏิกิริยารีดอกซ์แล้วทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าขึ้น เป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่มีการเปลี่ยนพลังงานเคมีไปเป็นพลังงานไฟฟ้า

ข. เซลล์อิเล็กโทรไลติก (Electrolytic cell) เป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ต้องผ่านกระแสไฟฟ้าจากภายนอกเข้าไปภายในเซลล์ไฟฟ้าจึงจะเกิดปฏิกิริยาเคมีหรือปฏิกิริยารีดอกซ์ เป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่มีการเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานเคมี

ส่วนประกอบของเซลล์ไฟฟ้าทั้ง 2 ประเภทประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าหรืออิเล็กโทรด (Electrode) ที่ทำหน้าที่ให้หรือรับอิเล็กตรอน ขั้วไฟฟ้าที่มีการให้อิเล็กตรอน หรือเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เรียกว่า แอโนด (Anode) ส่วนขั้วไฟฟ้าที่มีการรับอิเล็กตรอน หรือเกิดปฏิกิริยารีดักชัน เรียกว่า แคโทด (Cathode)

การวิเคราะห์หาปริมาณของสาร ไม่ว่าจะเป็นเซลล์กัลวานิกหรือเซลล์อิเล็กโทรไลต์ การเกิดปฏิกิริยาการรับและส่งอิเล็กตรอน (ปฏิกิริยารีดอกซ์) ในสารละลายซึ่งทำให้เกิดการไหลของกระแสในวงจรได้ ต้องเกิดขึ้นที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าเท่านั้น ไอออนจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต้องมีการเคลื่อนย้ายหรือถูกนำพามายังผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าก่อนที่จะเกิดกระบวนการส่งผ่านประจุหรืออิเล็กตรอนข้ามรอยต่อระหว่างสารละลายกับผิวหน้าของขั้วไฟฟ้านั้น

### 2.2.2 การนำพาไอออนในสารละลาย ( Mass transfer ) [15]

ไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในสารละลาย ถูกพาไปยังผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าได้ด้วย 3 กลไกด้วยกัน คือ ไมเกรชัน (Migration) การแพร่ (Diffusion) และคอนเวกชันหรือการพา (Convection) กระบวนการนำพาไอออนทั้งสามกลไกนี้เกิดขึ้นทั้งกับขั้วแอโนดและขั้วแคโทด

#### 2.2.2.1 ไมเกรชัน (Migration)

เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในสารละลายนั้น โดยไอออนบวกเคลื่อนเข้าหาขั้วลบ และไอออนลบเคลื่อนไปทางขั้วบวก ความเร็วของการที่ไอออนเคลื่อนเข้าหา หรือเคลื่อนออกจากผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าอาจเพิ่มขึ้นหรือลดลงตามแต่ศักย์ที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้านั้น ซึ่งมีผลทำให้การไหลของกระแสในวงจรของเซลล์นั้นเพิ่มหรือลดไปได้นอกจากนี้ ถ้ามีไอออนอื่นที่มีประจุชนิดเดียวกับไอออนที่ต้องการอยู่ในสารละลายด้วยจะเกิดการแย่งกันเคลื่อนแบบไมเกรชัน ทำให้การไหลของกระแสในวงจรอันเนื่องมาจากไอออนที่ต้องการลดลงไปด้วย

### 2.2.2.2 การแพร่ (Diffusion)

เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนหรือโมเลกุลในสารละลายจากบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงกว่าไปยังบริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำกว่าจนกว่าจะไม่เกิดความแตกต่างของความเข้มข้น อัตราความเร็วของการแพร่เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นที่ต่างกัน

### 2.2.2.3 การพา (Convection)

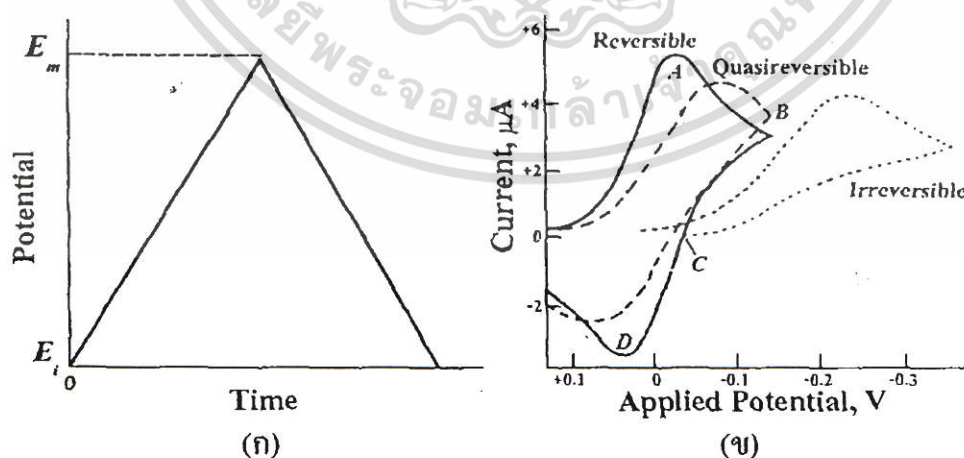
เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนหรือโมเลกุลที่ถูกพาเข้าหาหรือออกจากผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ซึ่งเป็นผลจากความแตกต่างของอุณหภูมิหรือความหนาแน่นของสารละลายหรือด้วยกลไกภายนอก เช่น โดยการคน หรือเขย่าสารละลาย

กลไกการพาไอออนจากสารละลายเข้าหรือออกจากผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าทั้งสามแบบสามารถเกิดขึ้นเองกับไอออนในสารละลาย หรือถูกกำหนดให้เป็นไปตามรูปแบบที่ต้องการขึ้นกับเทคนิคของการวิเคราะห์นั้น ๆ

### 2.2.3 ไชคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry ; CV) [16]

เป็นเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าที่อาศัยความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับศักย์ไฟฟ้า โดยการให้ศักย์ไฟฟ้าจากภายนอกแก่ขั้วไฟฟ้าและปราศจากการคนสารละลาย ทำให้เกิดกระบวนการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากับตัวรีดอกซ์หรือตัวออกซิไดซ์ในสารละลายเป็นผลให้มีกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้น

ไชคลิกโวลแทมเมทรีเป็นเทคนิคที่ให้ศักย์ไฟฟ้าแก่วงจรในลักษณะที่เป็นสามเหลี่ยมดังรูปที่ 2.2 ก

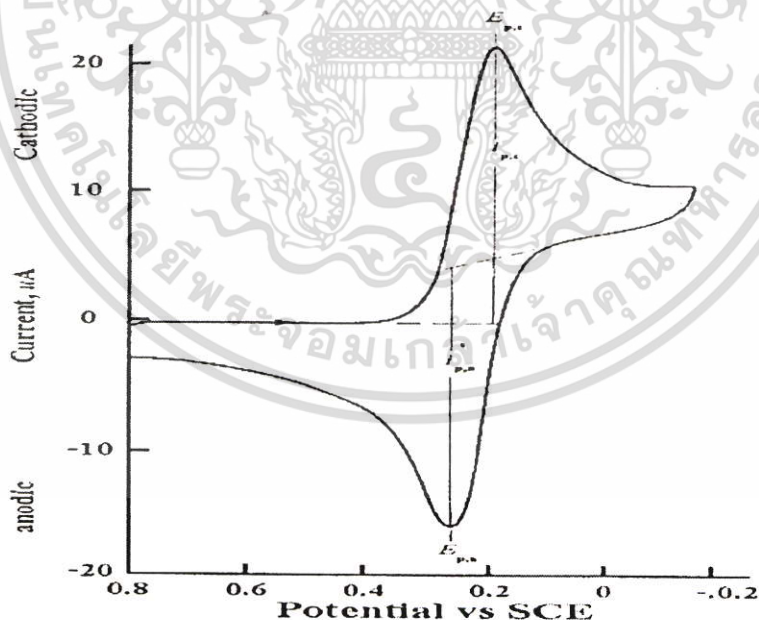


รูปที่ 2.2 (ก) โวลเทจโปรแกรมของไชคลิกโวลแทมเมทรี (ข) ไชคลิกโวลแทมโมแกรม

จากรูปจะเห็นว่าเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นศักย์ไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นจากนั้นจะค่อยๆ ลดต่ำลงด้วยอัตราเร็วที่เท่ากัน โวลแทมโมแกรมที่ได้มีลักษณะดังรูปที่ 2.2 (ข) เมื่อเริ่มสแกนศักย์ไฟฟ้าก็เริ่มมีกระแสเกิดขึ้นเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าจนถึงจุดยอดของสามเหลี่ยมก็จะมีกระแสเนื่องจากเกิดปฏิกิริยารีดักชันเกิดขึ้นสูงสุด (กรณีที่ให้ศักย์ไฟฟ้าจากบวกไปลบ) เรียกว่าฟีกและเมื่อลดศักย์ไฟฟ้าลงด้วยอัตราเร็วเท่าเดิมกระแสก็จะค่อยๆ ลดลงจนถึงต่ำสุดเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาในทิศทางตรงกันข้าม ลักษณะของกระแสที่ได้จะมีฟีกคล้ายกับฟีกแรกแต่มีทิศทางตรงกันข้ามเฉพาะในกรณีของปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ (Reversible) แต่จะไม่เกิดฟีกถ้าปฏิกิริยานั้นผันกลับไม่ได้ (Irreversible) ส่วนปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ไม่สมบูรณ์ (Quasireversible) จะได้ฟีกที่มีลักษณะก้ำกึ่งระหว่างฟีกของปฏิกิริยาที่ผันกลับได้และปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้

ในการคำนวณหาค่ากระแสที่วัดได้จากโวลแทมโมแกรมทำได้โดยการหาความสูงฟีกดังแสดงในรูปที่ 2.3 สามารถหาความสูงได้โดยการลากเบสไลน์ (Baseline) แล้ววัดส่วนสูงที่สุดมาถึงเส้นเบสไลน์ ส่วนกระแสฟีกที่วัดได้ ( $i_p$ ) สามารถได้จากสมการของ Randles-Sevcik ดังสมการ 2.1 [17, 18, 19] ซึ่งใช้กับปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ (Reversible)

ส่วนตำแหน่งศักย์ฟีก ( $E_p$ ) และความสูงของกระแสฟีก ( $i_p$ ) ของปฏิกิริยา Quasireversible และ Irreversible โดยใช้สมการ 2.2 และ 2.3 [20,21]



รูปที่ 2.3 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของปฏิกิริยาแบบผันกลับได้แสดงวิธีการหาความสูงฟีก

เมื่อ  $i_{p,c}$ ,  $E_{p,c}$  คือ ความสูงกระแสและตำแหน่งศักย์ฟีกที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชันตามลำดับ ส่วน  $i_{p,a}$ ,  $E_{p,a}$  คือ ความสูงกระแสและตำแหน่งศักย์ฟีกที่เกิดจากปฏิกิริยา

ออกซิเดชันตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารของสำนักงานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} ACD^{1/2} v^{1/2} \quad (2.1)$$

- เมื่อ  $i_p$  = กระแสฟิค (A)  
 $n$  = จำนวนของอิเล็กตรอนในปฏิกิริยา  
 $C$  = ความเข้มข้นของสารในสารละลายบัลค์ (mol/cm<sup>3</sup>)  
 $D$  = สัมประสิทธิ์การแพร่ของสาร (cm<sup>2</sup>/s)  
 $v$  = อัตราการสแกน (V/s)  
 $A$  = พื้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (cm<sup>2</sup>)

$$E_p = E^{0'} - \frac{RT}{\alpha n_a F} \left[ 0.78 - \ln \frac{k^0}{D^{1/2}} + \ln \left( \frac{\alpha n_a F v}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (2.2)$$

- เมื่อ  $\alpha$  = สัมประสิทธิ์ในการแลกเปลี่ยนประจุ  
 $n_a$  = จำนวนอิเล็กตรอนในการแลกเปลี่ยนประจุ  
 $k^0$  = ค่าคงที่อัตรามาตรฐาน

และ  $i_p = 2.99 \times 10^5 n(\alpha n_a)^{1/2} ACD^{1/2} v^{1/2} \quad (2.3)$

เมื่อนำค่า  $i_p$  มาเขียนพลอตกับค่า  $v^{1/2}$  ถ้าได้กราฟที่เป็นเส้นตรงแสดงว่ากระบวนการนี้เป็นแบบ Diffusion-control คือกระแสที่ได้จากปฏิกิริยาเป็นกระแสที่ถูกควบคุมโดยการแพร่ หมายความว่าปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเกิดขึ้นได้เร็วจนไม่ได้เป็นขั้นกำหนดปฏิกิริยาแต่ไอออน โมเลกุลหรืออนุภาคของ Electroactive species เคลื่อนที่จากชั้นสารละลายบัลค์ (Bulk solution) โดยการแพร่ เข้าสู่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้ช้ากว่าการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า กระแสที่เกิดขึ้นจะมากหรือน้อยจึงขึ้นกับการแพร่เข้ามาของ ไอออน โมเลกุลหรืออนุภาคของ Electroactive species ดังกล่าว ดังนั้นจึงเรียกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นว่าเป็นแบบ Diffusion-control

ในกรณีที่มีการเกิดสารผลิตภัณฑ์ หรือมี Electroactive species ติดอยู่ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า กระแสฟิสิกที่เกิดขึ้นสามารถหาได้จากสมการ 2.4 [22]

$$i_p = \frac{n^2 F^2 A \Gamma v}{4RT} \quad (2.4)$$

เมื่อ  $i_p$  = กระแสฟิสิก (A)

$\Gamma$  = ปริมาณฟิล์มเชิงเส้นพื้นที่ผิว ( $\text{mol}/\text{cm}^2$ )

เมื่อนำ  $i_p$  มาพลอตกราฟกับค่า  $v$  ถ้าได้กราฟที่เป็นเส้นตรงแสดงว่ากระบวนการเป็นแบบ Surface-control หมายความว่า ปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเกิดช้าจนกลายเป็นขั้นกำหนดความเร็วของปฏิกิริยา เพราะว่าไอออน โมเลกุลหรืออนุภาคของ Electroactive species ที่เคลื่อนที่ได้เร็วพอๆกับการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ดังนั้นกระแสที่เกิดขึ้นจึงถูกควบคุมโดยความเร็วของปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า จึงเรียกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นว่าเป็นแบบ Surface-control

การแยกพิจารณาเป็นปฏิกิริยาแบบ Diffusion-control หรือว่าเป็นปฏิกิริยาแบบ Surface-control ทำได้โดยการพลอตกราฟระหว่าง  $\log i_p$  กับ  $\log v$  ซึ่งจะได้กราฟที่เป็นเส้นตรงแล้วพิจารณาจากความชันของเส้นกราฟ ถ้าเส้นกราฟมีความชันเท่ากับ 0.5 แสดงว่าปฏิกิริยาเป็นแบบ Diffusion-control และถ้าเส้นกราฟมีความชันเท่ากับ 1 แสดงว่าปฏิกิริยาเป็นแบบ Surface-control ถ้ากราฟมีความชันเท่ากับ 1 ที่อัตราการสแกนต่ำและมีความชันเท่ากับ 0.5 ที่อัตราการสแกนสูง หมายความว่าปฏิกิริยาเป็นแบบผสมระหว่าง Surface-control กับ Diffusion-control

## 2.2.4 พัลส์โวลแทมเมทรี (Pulse Voltammetry) [23]

พัลส์โวลแทมเมทรีเป็นเทคนิคหนึ่งของเทคนิคโวลแทมเมทรี ซึ่งถูกพัฒนาขึ้นในช่วงปี ค.ศ. 1950 โดยการปรับปรุงด้านสัญญาณกระตุ้นจากลิเนียร์สแกนในเทคนิคโพลารอกราฟีซึ่งมีข้อเสียคือใช้เวลาในการวิเคราะห์ค่อนข้างนาน การจัดตั้งเครื่องมือไม่สะดวกและมีขีดความสามารถในการวิเคราะห์ที่ต่ำ เมื่อเทียบกับเทคนิควิเคราะห์ทางสเปกโทรสโกปี จึงมีการพัฒนาสัญญาณกระตุ้นจากเดิมซึ่งเป็นการเพิ่มศักย์ให้กับวงจรไปเรื่อยๆจนเสร็จสิ้นการวิเคราะห์ (ลิเนียร์สแกน) มาเป็นแบบการให้สัญญาณกระตุ้นเป็นช่วงสั้น ๆ เรียกว่าพัลส์ ร่วมกับการพัฒนาขั้วไฟฟ้าจุลภาค ซึ่งต่อมาการใช้ขั้วไฟฟ้าอื่นๆ แทนขั้วไฟฟ้าหยดปรอท เกิดเป็นเทคนิควิธีต่างๆ ใน พัลส์โวลแทมเมทรี

### 2.2.4.1 สัญญาณกระตุ้นแบบพัลส์

การให้ศักย์กับวงจรหรือขั้วไฟฟ้าหยดปรอทเป็นช่วงสั้น ๆ (พัลส์) ทำได้ 3 ลักษณะ

#### 1. พัลส์ปรกติ (Normal pulse)

เป็นการให้ศักย์กับขั้วไฟฟ้าในช่วงเวลาสั้นๆ โดยศักย์ที่ให้นี้ มีขนาดเพิ่มขึ้นอย่างเป็นเส้นตรงกับเวลาดังรูปที่ 2.4 (ก) ในกรณีขั้วไฟฟ้าหยดปรอทจะให้ศักย์กับขั้วไฟฟ้านานประมาณ 40-60 ms ต่อทุก 1 หยดของหยดปรอท (2 s/drop) โดยศักย์ที่ให้นี้ มีขนาดเพิ่มขึ้นอย่างเป็นเส้นตรงกับเวลา (ทั่วไปประมาณ 2 mV/s) และวัดค่ากระแสของแต่ละหยดปรอทที่ครึ่งหลังของทุกช่วงศักย์ที่ให้ (ประมาณ 20-30 ms ของพัลส์) ซึ่งเป็นช่วงเวลาที่หยดปรอทใกล้จะหยดออกจากปลายหลอดแก้ว

#### 2. ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ (Differential pulse)

สัญญาณกระตุ้นแบบดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ เป็นการเพิ่มศักย์ที่คงที่ในลักษณะของพัลส์ให้กับขั้วไฟฟ้าที่มีการให้ศักย์ในแบบลิเนียร์สแกนอยู่แล้ว ดังแสดงในรูปที่ 2.4 (ข) ฐานของแต่ละพัลส์เป็นเส้นศักย์ปกติของวงจร ซึ่งค่อย ๆ เพิ่มขึ้นอย่างเป็นเส้นตรงส่วนของศักย์ที่สูงพื้นฐาน คือพัลส์แต่ละพัลส์ ซึ่งเกิดจากการเพิ่มศักย์ขนาดคงที่แก่วงจรในช่วงเวลาสั้น ๆ ในกรณีขั้วไฟฟ้าหยดปรอทจะมีการเพิ่มศักย์อย่างเป็นเส้นตรงในอัตรา 5 mV/s และมีการให้ศักย์ในรูปแบบพัลส์โดยเพิ่มศักย์ขนาดคงที่ระหว่าง 20-100 mV แก่วงจรในช่วงเวลาสั้น ๆ ประมาณ 60 ms ก่อนหยดปรอทหยด หลุดจากปลายหลอด (1-2 s/drop) กระแสจะถูกวัด 2 ครั้ง ต่อ 1 หยดปรอท ครั้งแรก ( $i_1$ ) ที่ประมาณ 20 ms ก่อนการเพิ่มศักย์แต่ละพัลส์ ครั้งที่สอง ( $i_2$ ) ที่ประมาณ 20 ms ก่อนสิ้นสุดแต่ละพัลส์นั้น ค่าผลต่างของกระแสที่วัดได้ ( $\Delta i = i_2 - i_1$ ) ถูกบันทึกตามการเพิ่มศักย์ของวงจร

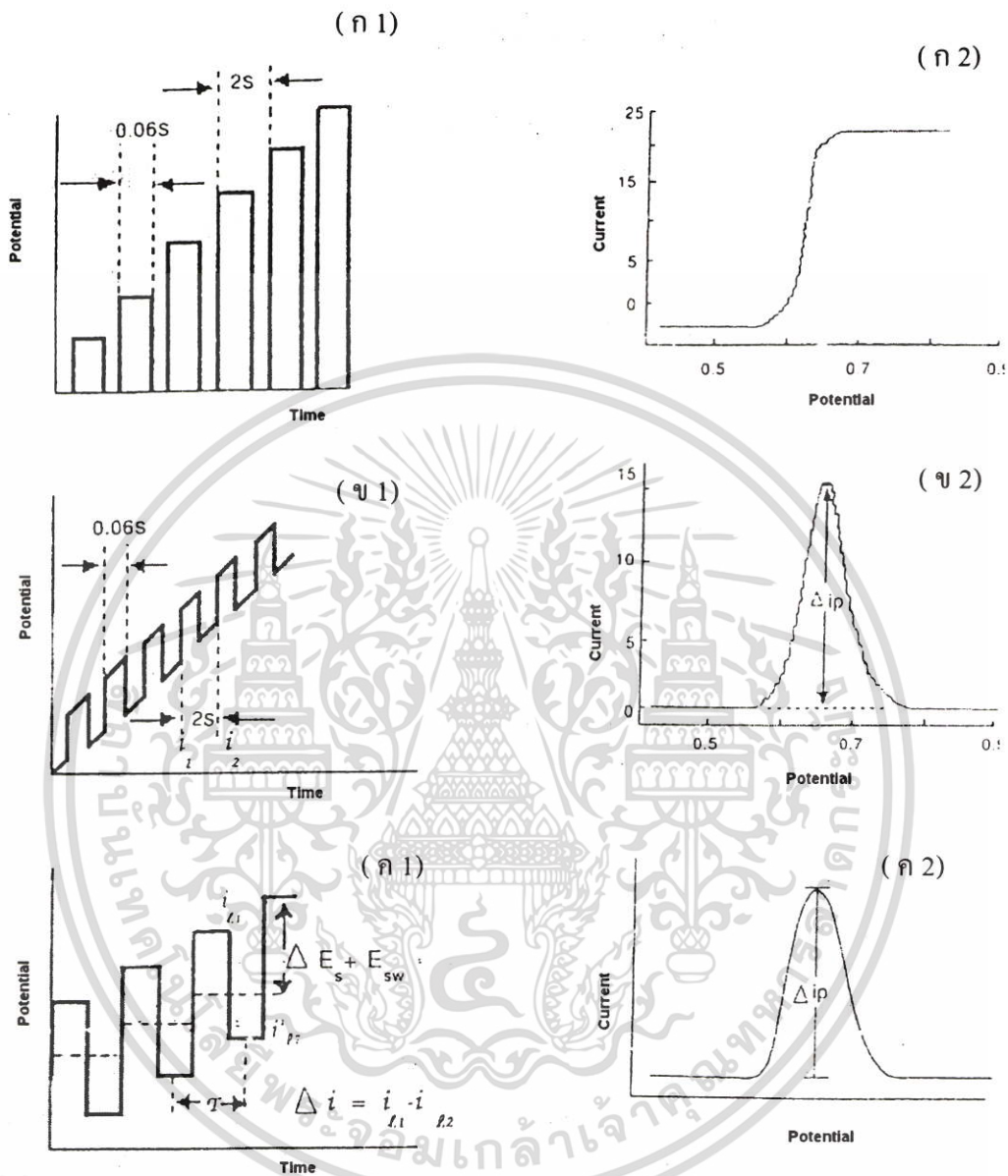
การให้สัญญาณกระตุ้นในลักษณะของพัลส์ทั้งแบบพัลส์ปรกติ และดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ สามารถเพิ่มขีดความสามารถในการวิเคราะห์สารได้เนื่องจากเมื่อให้ศักย์กับวงจรในช่วงสั้น ๆ เป็นการเร่งการเกิดกระแสฟาราเดอิกในรูปกระแสจำกัด ขณะเดียวกันเป็นการลดกระแสตกค้างซึ่งเป็นการรบกวนฟาราเดอิก ในกรณีของขั้วไฟฟ้าหยดปรอทอธิบายได้ดังนี้ การเพิ่มศักย์กับวงจรในช่วงเวลาสั้น ๆ ระหว่างอายุแต่ละหยดปรอทเป็นเหมือนการกระตุ้นให้ชั้นของสารละลายที่ถูก

ควบคุมด้วยการแพร่ซึ่งเป็นชั้นระหว่างผิวหน้าหยดปรอทกับสารตัวอย่างมีความหนาน้อยมาก ๆ ทำให้การแพร่ของสารตัวอย่างสู่ผิวหน้าหยดปรอทเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเป็นไปอย่างรวดเร็ว การเกิดของกระแสจำกัดซึ่งเป็นผลของปฏิกิริยาเกิดได้รวดเร็วเช่นกัน และเป็นการวัดค่าของกระแสก่อนปรอทหยดจากปลายหลอด ซึ่งเป็นช่วงที่หยดปรอทมีพื้นที่ผิวมากที่สุด กระแสขณะนั้นจึงมีค่าสูงสุด ผลของการเกิดกระแสอย่างรวดเร็วและวัดกระแสสูงสุดทำให้กระแสจากสัญญาณกระตุ้นแบบพัลส์มีค่าสูงกว่ากระแสจากสัญญาณกระตุ้นแบบลิเนียร์สแกนหลายเท่าตัว เมื่อให้ศักย์ในรูปของพัลส์กับวงจรหรือขั้วไฟฟ้าทำให้กระแสตกค้างซึ่งเป็นกระแสอนฟาราเดอิกเพิ่มมากขึ้นเช่นกัน แต่กระแสนี้จะลดลงอย่างเอกซ์โพเนนเชียลตามเวลาจนมีค่าเกือบเป็นศูนย์เมื่อหยดปรอทใกล้หยดหลุดจากปลายหลอด ดังนั้นการวัดกระแสในช่วงเวลานี้ของแต่ละหยดปรอททำให้ได้รับผลจากกระแสตกค้างน้อยที่สุดนั่นคือ ผลของการใช้สัญญาณในลักษณะของพัลส์ เพิ่มขีดความสามารถของการวิเคราะห์ได้มากกว่าการทำโพลารอกราฟีแบบคลาสสิกมาก

### 3. สแควร์-เวฟ (Square-wave)

เป็นสัญญาณกระตุ้นที่ให้กับวงจรเป็นช่วงสั้น ๆ ในรูปแบบขั้นบันไดดังแสดงในรูปที่ 2.4 (ค) ในการกรณีขั้วไฟฟ้าหยดปรอทการวิเคราะห์สารตัวอย่างทำได้เสร็จสิ้นภายในเวลาของการหยดปรอท 1 หยด ในการทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้า โดยทั่วไปเวลาต่อการหยด 1 หยดของปรอทถูกปรับให้นานขึ้น (ประมาณ 5 s หรือมากกว่า) สัญญาณกระตุ้นสองรูปแบบถูกให้กับวงจรพร้อม ๆ กันในช่วงเวลาครึ่งหลังของอายุหยดปรอท ศักย์ถูกเพิ่มให้กับวงจรครั้งละ  $10 \text{ mV}$  ( $\Delta E_s$ ) ทุก  $5 \text{ ms}$  ( $\tau$ ) ในช่วงศักย์  $1 \text{ V}$  ซึ่งกินเวลาประมาณ  $0.50 \text{ s}$  ศักย์ที่มีลักษณะเป็นขั้นบันไดดังเส้นประในรูปที่ 2.4 (ค) ขณะเดียวกันศักย์ในลักษณะของสแควร์-เวฟ ( $E_{sw}$ ) ถูกให้กับวงจรในความถี่ประมาณ  $200 \text{ Hz}$  (โดยทั่วไปอาจใช้ความถี่ระหว่าง  $100\text{-}1000 \text{ Hz}$ ) ด้วยขนาดศักย์ประมาณ  $50 \text{ mV}$  ในเวลา  $5 \text{ ms}$  ( $\tau$ ) เท่ากับ 1 ขั้นบันได ศักย์ในรูปสแควร์-เวฟนี้ซ้อนอยู่บนศักย์ขั้นบันได ทำให้ผลลัพธ์ของพัลส์เป็นสแควร์-เวฟที่ซับซ้อนขึ้นตามแต่ละขั้นของบันไดศักย์นั้น ขนาดของศักย์ที่ให้กับวงจรนี้เพียงพอที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างที่ผิวหน้าหยดปรอทได้ กระแสถูกวัดค่า 2 ครั้งต่อ 1 สแควร์-เวฟ คือ ที่จุดสิ้นสุดของเวฟพัลส์ เป็น  $i_{1,1}$  และที่จุดก่อนเกิดเวฟพัลส์ใหม่ เป็น  $i_{1,2}$  ผลต่างของกระแส ( $\Delta i = i_{1,1} - i_{1,2}$ ) ถูกบันทึกพร้อมกับศักย์เฉลี่ยที่ให้กับแต่ละพัลส์ที่วัดค่า ข้อมูลทั้งหมดได้จากเสี้ยวอายุของหยดปรอทเท่านั้น

พัลส์ทั้งสามลักษณะที่กล่าวมานี้ใช้ได้กับขั้วไฟฟ้าหยดปรอทและเรียกเทคนิควิธีวิเคราะห์นี้ว่าพัลส์โพลารอกราฟี ในกรณีที่ประยุกต์ใช้กับขั้วไฟฟ้าแบบอื่น ๆ เช่น ขั้วไฟฟ้าจุลภาคที่เป็นโลหะ หรือของแข็งอื่น ๆ เรียกว่า พัลส์โวลแทมเมตรี



รูปที่ 2.4 สัญญาณกระตุ้นแบบต่างๆ และโวลแทมโมแกรมที่ได้ (ก) พัลส์ปกติ (ข) ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ (ค) สแควร์-เวฟ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 2.2.4.2 การประยุกต์ใช้เทคนิคพัลส์โวลแทมเมทรี

การวิเคราะห์เชิงคุณภาพโดยเทียบค่าศักย์ครึ่งเซลล์ ( $E_{1/2}$ ) สามารถทำได้ทั้งเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์และสแควร์-เวฟโวลแทมเมทรี โดยพิจารณาจากโวลแทมโมแกรมซึ่งมีลักษณะเป็นพีกดังรูป 2.4 ข และ 2.4 ค โดยความสูงของพีกเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นสำหรับปฏิกิริยาผันกลับทั่วไปค่าศักย์ที่ตรงจุดยอดของพีกมีค่าประมาณศักย์มาตรฐานของการเกิดปฏิกิริยาครึ่งเซลล์นั้น จากรูปร่างของโวลแทมโมแกรมที่เป็นพีกนี้ ทำให้ทั้งวิธีดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์และสแควร์-เวฟ สามารถใช้พิสูจน์เอกลักษณ์สารหรือส่วนผสมของสารที่ให้พีกที่ศักย์ต่างกัน ได้ สำหรับการวิเคราะห์เชิงปริมาณ ทำโดยวิธีสร้างเส้นกราฟเทียบมาตรฐานหรือวิธีเติมสารมาตรฐาน (Standard addition) โดยถ้าสารมาตรฐานและสารตัวอย่างในการวิเคราะห์มีความใกล้เคียงหรือเหมือนกันมากที่สุดทั้งในด้าน pH และความเข้มข้น อิเล็กโทรไลต์ ความถูกต้องแม่นยำของการวิเคราะห์จะอยู่ในช่วง 1-3% เมื่อความเข้มข้น  $1 \times 10^{-7}$  M หรือน้อยกว่านี้

##### 1. การวิเคราะห์สารอินทรีย์

สามารถวิเคราะห์ปริมาณแคตไอออนของโลหะต่าง ๆ โลหะอัลคาไลน์ และอัลคาไลน์เอิร์ท ที่เกิดปฏิกิริยาได้ในช่วงศักย์ของขั้วไฟฟ้าที่ใช้ โดยเลือกใช้อิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสม (ไม่เกิดปฏิกิริยาในช่วงศักย์ของสารตัวอย่าง) รวมทั้งแอนไอออนต่าง ๆ เช่น โบรเมท ไอโอเดท ไคโครเมท วานาเดท ไนไตรท์ ที่อยู่ในสารละลายบัฟเฟอร์ pH ที่เหมาะกับการเกิดปฏิกิริยาได้

##### 2. การวิเคราะห์สารอินทรีย์

สามารถวิเคราะห์สารประกอบอินทรีย์ที่มีกลุ่มฟังก์ชันคาร์บอนิล กรดคาร์บอกซิลิก เปอร์ออกไซด์ และอีพอกไซด์ กลุ่มไนโตร ไนโตรโซเอมีน ออกไซด์และเอโซ กลุ่มเฮโลเจน ไฮโดรควิโนนและเมอร์แคปแทนฯ ได้ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ แต่การเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบอินทรีย์มักมีความซับซ้อน และเกิดได้ช้ากว่าสารประกอบอินทรีย์ ทำให้การแปลผลการวิเคราะห์ยุ่งยากกว่ากันมาก การวิเคราะห์สารตัวอย่างที่เป็นสารอินทรีย์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมทรีจึงขึ้นกับคุณสมบัติ และวัตถุประสงค์ของการวิเคราะห์

## 2.2.5 เครื่องมือและการจัดอุปกรณ์ในการทำโวลแทมเมตรี [20]

เครื่องมือโวลแทมเมตรีจะประกอบด้วยส่วนสำคัญต่างๆ ดังนี้

- เซลล์โวลแทมเมตรี
- ขั้วไฟฟ้า
- อุปกรณ์วัดค่าทางไฟฟ้า

### 2.2.5.1 เซลล์โวลแทมเมตรี

เซลล์สำหรับการทำเทคนิคโวลแทมเมตรีเป็นเซลล์แบบอิเล็กโทรไลติก ซึ่งภายในเซลล์จะประกอบไปด้วยสารละลายตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ผสมกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วย โดยมีไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าช่วย และขั้วไฟฟ้าอ้างอิงอยู่ในเซลล์ด้วย (ในระบบ 3 ขั้ว) นอกจากนี้ยังมีระบบกำจัดแก๊สออกซิเจน

#### 1. สารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วย

สารละลายในเซลล์โวลแทมเมตรีนอกจากจะมีสารละลายตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์แล้ว ยังต้องมีสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วย โดยใช้ปริมาณมากกว่าสารละลายตัวอย่าง 50-100 เท่า เพื่อที่จะให้เกิดกระบวนการแพร่ของไอออนตรงผิวหน้าขั้วไฟฟ้ามากที่สุดและให้เกิดกระบวนการไมเกรชันของไอออนตรงผิวหน้าขั้วไฟฟ้าน้อยที่สุดหรือแทบจะไม่เกิดขึ้นเลย นั่นคืออัตราส่วนของกระแสไมเกรชัน ( $I_m$ ) ต่อกระแสของการแพร่ ( $I_p$ ) มีค่าน้อยมากๆ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วยควรเตรียมจากสารที่มีความบริสุทธิ์สูงและไม่ถูกออกซิไดส์หรือถูกรีดิวส์ได้ง่าย ความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้อยู่ในช่วง 0.1-1.0 M

หน้าที่ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วย มีดังนี้

- ช่วยลดความต้านทานของสารละลาย
- ช่วยนำไฟฟ้าในกรณีสารตัวอย่างนำไฟฟ้าได้น้อย
- ช่วยขจัดโลหะไอออนแทรกซ้อนที่ปนมาในสารตัวอย่าง
- ช่วยป้องกันการเกิดไมเกรชัน
- ช่วยทำหน้าที่เป็นสารละลายบัฟเฟอร์ (ช่วยปรับหรือรักษา pH ของสารละลายให้คงที่)

#### 2. ระบบกำจัดแก๊สออกซิเจนสารละลาย

ในการวิเคราะห์สารโดยวิธีโวลแทมเมตรี จำเป็นที่จะต้องกำจัดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลายตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์ โดยเฉพาะในสารละลายที่เป็นกรด เพราะว่าแก๊สออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดส์ สามารถถูกรีดิวซ์ได้ นอกจากนี้แก๊สออกซิเจนและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการถูกรีดิวซ์อาจจะทำปฏิกิริยากับสารละลายตัวอย่างได้ด้วย

แก๊สออกซิเจนถูกรีดิวซ์ได้ 2 ขั้นตอน ดังนี้

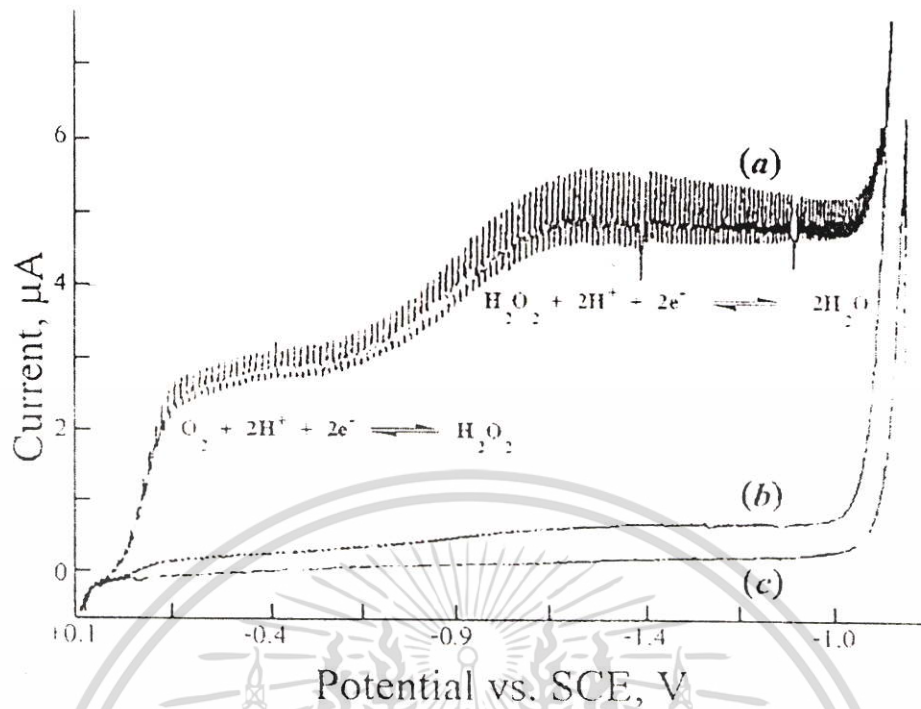
ขั้นตอนแรก  $O_2$  ถูกรีดิวซ์เป็น  $H_2O_2$  ที่ศักย์ไฟฟ้า  $-0.1$  V เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง SCE (ใช้ขั้วไฟฟ้าปรอทหยดเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยมี  $0.1$  M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย)



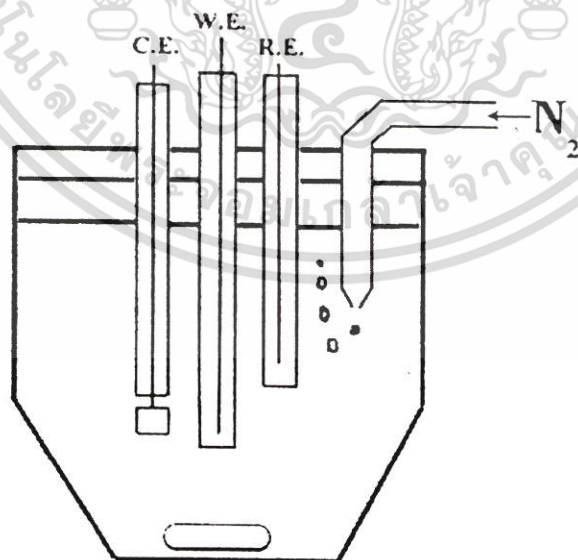
ขั้นตอนที่สอง  $H_2O_2$  จะถูกรีดิวซ์ต่อไปเป็น  $H_2O$  ที่ศักย์ไฟฟ้า  $-0.9$  V เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง SCE (ใช้ขั้วไฟฟ้าปรอทหยดเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยมี  $0.1$  M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย)



ผลของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สออกซิเจน ทำให้เกิดกระแสแคโทดิก (Cathodic or Reduction current) ไม่น้อยกว่า  $5 \mu A$  ดังรูปที่ 2.5 ดังนั้นภายในเซลล์โวลแทมเมตริกจะมีระบบกำจัดแก๊สออกซิเจนจากสารละลาย โดยการผ่านแก๊สไนโตรเจนหรือแก๊สอาร์กอนลงไปใ้ในสารละลายตัวอย่างประมาณ 5-20 นาที ก่อนทำการวิเคราะห์ โดยทำในภาชนะปิดไม่ให้สัมผัสกับบรรยากาศภายนอกเพื่อให้สารละลายตัวอย่างอิ่มตัวด้วยบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนหรือแก๊สอาร์กอนดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.5 โวลแทมโมแกรมของสารละลาย 0.1 M KCl (a) สารละลาย KCl อิ่มตัวไปด้วยอากาศทำให้เห็นรูปคลื่น (Wave) ของออกซิเจน (b) มีการไล่ออกซิเจนออกจากสารละลายบางส่วน (c) มีการไล่ออกซิเจนออกจากสารละลายจนหมด



รูปที่ 2.6 การจัดเซลล์สำหรับโวลแทมเมตรี (C.E. คือขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode), W.E. คือขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode), R.E. คือขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode)), เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนุญาตเห็นาไปไซบรระเยชนด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.2.5.2 ขั้วไฟฟ้า (Electrode)

### 1. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode, R.E.)

ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงจะเป็นขั้วไฟฟ้ามีศักย์ไฟฟ้าที่แน่นอนและคงที่ไม่แปรผันไปตามการเปลี่ยนแปลงของกระแสในวงจรชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์หรือสารตัวอย่างและให้ผลการวัดซ้ำเท่าเดิมตลอดเวลา ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่ดีต้องมีส่วนประกอบคงตัว ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อเก็บไว้และไม่แปรเปลี่ยนตามอุณหภูมิ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่นิยมใช้คือ SCE และ Ag/AgCl

### 2. ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode, C.E.)

ขั้วไฟฟ้าช่วยจะทำหน้าที่เป็นเพียงตัวนำไฟฟ้าแต่ไม่มีส่วนเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยา ขั้วไฟฟ้าช่วยจะนำกระแสจากขั้วไฟฟ้าอ้างอิงผ่านสารละลายไปยังขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าช่วยนิยมใช้เป็นลวดแพลทินัม แท่งกราไฟต์ หรือกลาสคาร์บอน

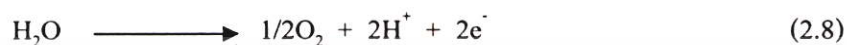
### 3. ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode, W.E.)

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรีต้องใช้ขั้วไฟฟ้าขนาดเล็กกว่าเทคนิคอื่นๆ เพื่อให้พื้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าในการสัมผัสกับสารตัวอย่างมีน้อยและเกิดสภาวะโพลาไรเซชันตลอดการวิเคราะห์ ขั้วไฟฟ้าใช้งานมักทำจากวัสดุที่เชื่อมต่อการเกิดปฏิกิริยาเช่น แพลทินัม (Platinum ; Pt) ทอง (Gold ; Au) คาร์บอน (Carbon ; C) และปรอท (Mercury ; Hg) ขั้วไฟฟ้าใช้งานที่ผลิตออกมาจำหน่ายในท้องตลาดมีความแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับชนิดของส่วนประกอบของขั้วไฟฟ้านั้นแต่ที่นิยมในปัจจุบันคือ ขั้วไฟฟ้าแบบดิสก์อิเล็กโทรด ขั้วไฟฟ้าแบบนี้ส่วนของแผ่นแบนเล็ก ๆ นอกจากอาจเป็นแพลทินัม หรือคาร์บอน ยังอาจใช้เป็นพวกโลหะกึ่งตัวนำ เช่น คีบุก หรือ อินเดียม ออกไซด์ด้วย โดยแผ่นที่ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าจะถูกฝังอยู่ในแท่งวัสดุที่ไม่นำไฟฟ้า เช่น เทฟลอน และมีลวดเป็นตัวนำไฟฟ้าเสียบติดไว้เพื่อต่อกับวงจรของเซลล์เคมีไฟฟ้า

### 4. ช่วงศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าใช้งาน

ขั้วไฟฟ้าใช้งานในกลุ่มการวิเคราะห์โวลแทมเมตรี นิยมใช้ขั้วไฟฟ้าแพลทินัม คาร์บอน หรือปรอท ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างเมื่อต่อขั้วไฟฟ้าใช้งานเหล่านี้เข้ากับวงจรของเซลล์เคมีไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าใช้งานแต่ละชนิดจะให้ช่วงของศักย์ที่สัมพันธ์กับกระแสได้ไม่เหมือนกัน ดังนั้นในการวิเคราะห์สารตัวอย่างจึงจำเป็นต้องเลือกใช้ชนิดของขั้วไฟฟ้าใช้งานให้เหมาะสม โดยสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ต้องสามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ในช่วงศักย์ไฟฟ้าใช้งานของขั้วไฟฟ้านั้น

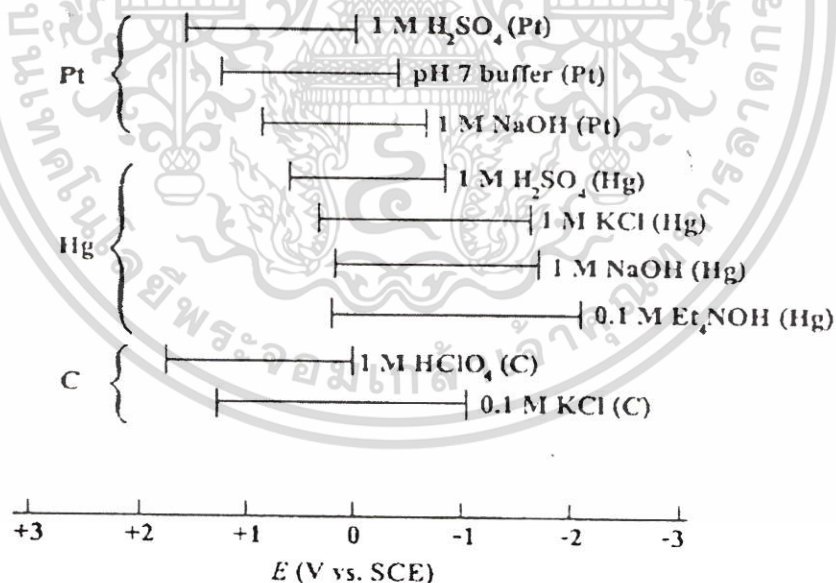
โดยทั่วไปตัวทำละลายของสารตัวอย่างมักเป็นน้ำ ช่วงศักย์ไฟฟ้าใช้งานของแต่ละขั้วไฟฟ้าหาได้จากการใช้พลังงานไฟฟ้าในรูปศักย์แก๊สเซลล์เคมีไฟฟ้าที่มีขั้วไฟฟ้าที่ต้องการศึกษาเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งานและมีขั้วไฟฟ้าอ้างอิงรวมอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ศักย์ที่ให้กับวงจรจนเกิดการไหลของกระแส อันเป็นผลจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำ และให้โมเลกุลออกซิเจนเป็นชนิดจำกัดศักย์ไฟฟ้าทางบวก



ขณะเดียวกันชนิดจำกัดศักย์ไฟฟ้าทางลบเกิดจากปฏิกิริยารีดักชันของน้ำ และได้โมเลกุลไฮโดรเจน



นอกจากชนิดจำกัดศักย์ทั้งบวกและลบของขั้วไฟฟ้าใช้งานจะแตกต่างกันตามชนิดของขั้วไฟฟ้าแล้ว ยังแตกต่างกันตามแต่ละชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วย สรุปได้ในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 ช่วงศักย์ไฟฟ้าที่สามารถให้แก่ขั้วไฟฟ้าแพลทินัม คาร์บอนและเมอร์คิวรี ในสารละลายต่าง ๆ กัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับขั้วไฟฟ้าที่เป็นแพลทินัมหรือคาร์บอน ชีดจำกัดศักย์ทางบวกในการเกิดออกซิเดชันของน้ำมีค่าไม่น้อยกว่า +1.0 V ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วยโดยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วยที่มีความเป็นกรดสูง เช่น 1 M HClO<sub>4</sub> (C) หรือ 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Pt) จะทำให้ชีดจำกัดศักย์ไฟฟ้าทางบวกมากขึ้น ส่วนชีดจำกัดศักย์ทางลบของทั้งแพลทินัมและคาร์บอนมีความแตกต่างกันเนื่องจากศักย์ไฟฟ้าที่ทำให้เกิดแก๊สไฮโดรเจนของแต่ละขั้วไฟฟ้าต่างกัน ชีดจำกัดศักย์ทางลบของคาร์บอนได้ -1.0 V หรือมากกว่าซึ่งก็ขึ้นกับค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายแต่ละชนิดด้วย ส่วนชีดจำกัดศักย์ทางลบของแพลทินัมได้เพียง -0.1 V ส่วนขั้วไฟฟ้าปรอทมีชีดจำกัดศักย์ทางบวกและลบต่างจากแพลทินัมและคาร์บอน โดยช่วงศักย์ทางบวกไม่เกิน +0.4 V เพราะปรอทเกิดออกซิเดชันได้แต่ชีดจำกัดศักย์ทางลบมีค่ามากกว่าการใช้แพลทินัมหรือคาร์บอนเพราะศักย์ไฟฟ้าที่ทำให้เกิดแก๊สไฮโดรเจนเมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าปรอทมีค่าสูงมาก ทำให้ศักย์ใช้งานทางลบสำหรับขั้วไฟฟ้าปรอทมากถึง -2.0 V หรือตามแต่สารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วยที่เลือกใช้

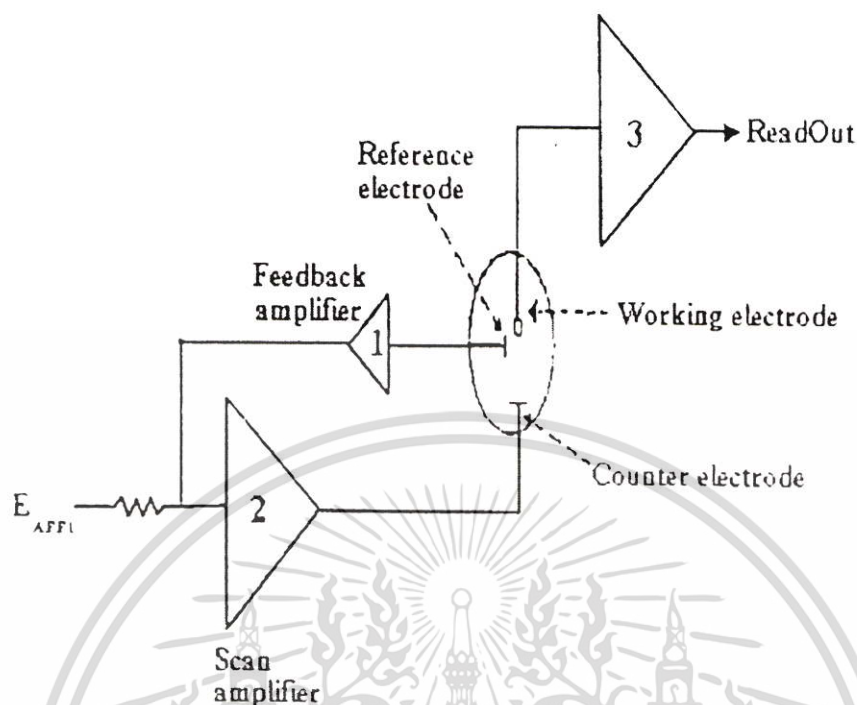
### 2.2.5.3 อุปกรณ์วัดค่าทางไฟฟ้า

ประกอบด้วย

- แหล่งให้ศักย์ไฟฟ้า
- เครื่องวัดศักย์ไฟฟ้า ใช้โวลต์มิเตอร์ ที่อ่านค่าได้ละเอียดในช่วง 0.01-100 ไมโครแอมแปร์ (μA)

การต่อขั้วไฟฟ้าเข้ากับอุปกรณ์วัดค่าทางไฟฟ้าเป็นวงจรนั้นทำได้ 2 แบบ คือ การต่อแบบ 2 ขั้ว และการต่อแบบ 3 ขั้ว ในหัวข้อนี้ขอกล่าวเฉพาะการต่อแบบ 3 ขั้ว ซึ่งเป็นแบบที่ใช้ในการต่อวงจรสำหรับทำเทคนิคโวลแทมเมตรีที่ใช้ในการวิจัยนี้

การต่อขั้วไฟฟ้าแบบ 3 ขั้ว เขียนเป็นผังวงจรได้ดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 ผังแสดงการต่อขั้วไฟฟ้าแบบ 3 ขั้ว (1,2 และ 3 แทน Op amp (Operational amplifier))

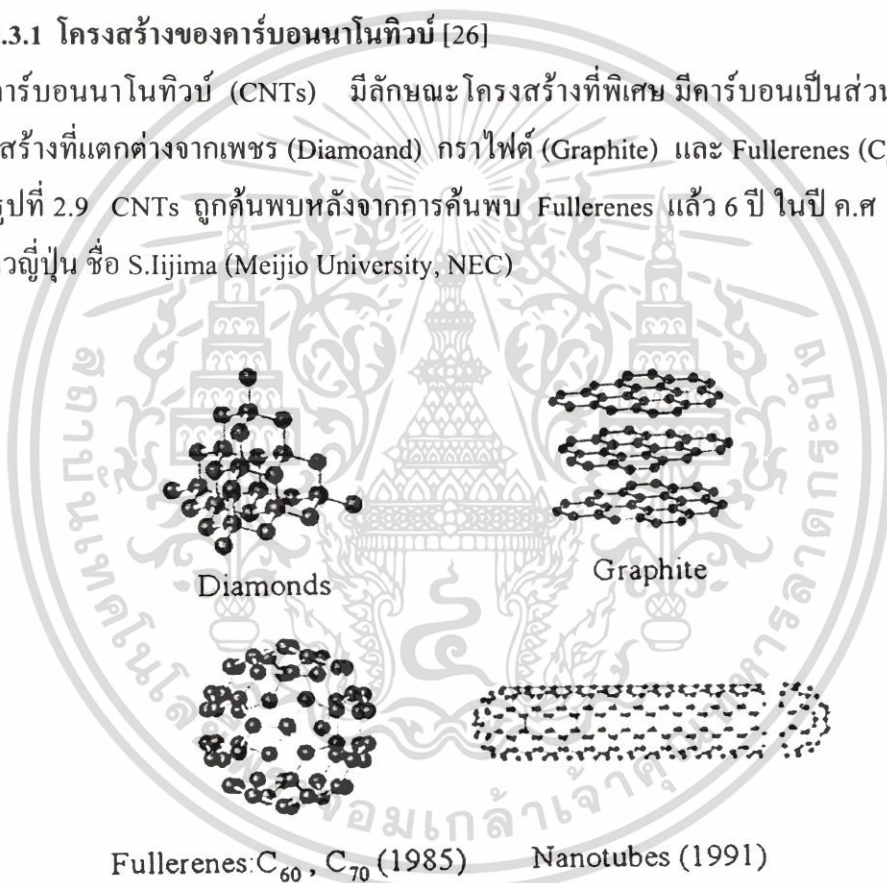
การทำงานของผังวงจร Op amp อธิบายได้ดังนี้เมื่อมีการให้พลังงานไฟฟ้าในรูปศักย์ไฟฟ้าแก่วงจร ศักย์จะถูกส่งไปยัง Op amp (1) ซึ่งควบคุมศักย์ของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ไม่ให้เกิดการไหลของกระแสผ่านส่วนนี้ ผลลัพธ์คือ Op amp (1) ถูกส่งไปยัง Op amp (2) เพื่อให้ครบวงจรไฟฟ้าโดยที่ Op amp (2) มีกระแสไหลผ่านขั้วไฟฟ้าช่วยกับขั้วไฟฟ้าใช้งานทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีของสารที่ต้องการวิเคราะห์ขึ้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ขณะเดียวกันส่วนของ Op amp (2) ก็ช่วยรักษาระดับความต่างศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้าอ้างอิงและขั้วไฟฟ้าใช้งาน กระแสที่เกิดขึ้นจากการดำเนินไปของปฏิกิริยาของสารที่ต้องการวิเคราะห์ถูกส่งไปยัง Op amp (3) ซึ่งต่อกับเครื่องบันทึกผลในการบันทึกหรือสร้างกราฟของค่าศักย์ที่ให้แก่วงจรกับกระแสที่เปลี่ยนไป

## 2.3 คาร์บอนนาโนทิวบ์ [24, 25 ]

คาร์บอนนาโนทิวบ์ (Carbon Nanotubes; CNTs) เป็นวัสดุที่มีโครงสร้างระดับนาโนเมตร มีคุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ที่แตกต่างจากวัสดุอื่น กล่าวคือ เป็นได้ทั้งสารกึ่งตัวนำ และตัวนำไฟฟ้า ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับกรรมวิธีการสังเคราะห์และลักษณะโครงสร้างของทิวบ์ อีกทั้งมีความสามารถเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ยืดหยุ่นได้อีกด้วย นอกจากนี้แล้ว CNTs ยังมีคุณสมบัติทางกลศาสตร์ และทางเคมีที่ดีมากอีกด้วย กล่าวคือ มีความแข็งแรงมากกว่าเหล็ก 10 เท่า แต่มีน้ำหนักแค่ 1/6 ของเหล็กเท่านั้น มีคุณสมบัติการนำความร้อนที่ดีกว่าเพชร มีความสามารถในการกักเก็บก๊าซ เป็นต้น

### 2.3.1 โครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์ [26]

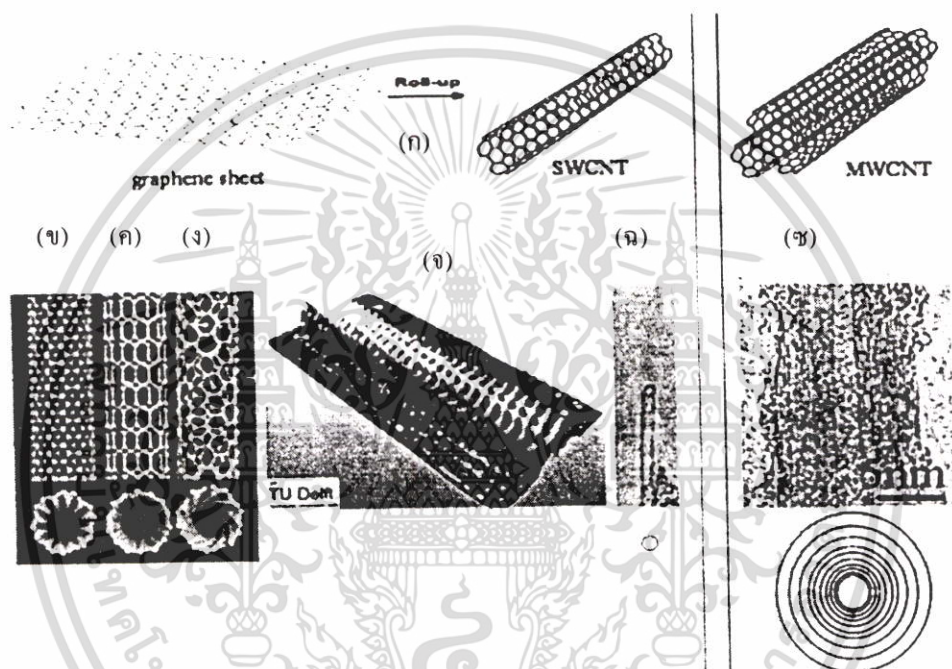
คาร์บอนนาโนทิวบ์ (CNTs) มีลักษณะโครงสร้างที่พิเศษ มีคาร์บอนเป็นส่วนประกอบ เป็นโครงสร้างที่แตกต่างจากเพชร (Diamond) กราไฟต์ (Graphite) และ Fullerenes ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ) ดังแสดงในรูปที่ 2.9 CNTs ถูกค้นพบหลังจากการค้นพบ Fullerenes แล้ว 6 ปี ในปี ค.ศ 1991. โดยนักวิจัยชาวญี่ปุ่น ชื่อ S.Iijima (Meijio University, NEC)



รูปที่ 2.9 คาร์บอนในลักษณะโครงสร้างต่างๆและปีที่ค้นพบ

คาร์บอนนาโนทิวบ์ (CNTs) สามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิดใหญ่ ๆ คือซิงเกิลวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (Single-walled Carbon Nanotubes; SWCNTs) รูปที่ 2.10 (ก)-(ค) และ มัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (Multi-walled Carbon Nanotubes; MWCNTs) รูปที่ 2.10 (ข)-(ง) SWCNTs มีลักษณะโครงสร้างเป็นท่อกลวงซึ่งเหมือนการม้วนแผ่นกราฟีน (Graphene sheet) ให้เป็นท่อทรงกระบอก ดังเช่นแสดงในรูปที่ 2.10 (ก) โครงสร้างของซิงเกิลวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (SWCNTs) สามารถแบ่งออกเป็นอีก 3 ชนิด ตามลักษณะการม้วน ซึ่งได้แก่ Armchair, Zigzag และ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Chiral รูปที่ 2.10 (ข ค และง) ตามลำดับ เส้นผ่านศูนย์กลางกลาง มีขนาดประมาณ 0.4-4.0nm ส่วนมัดทิวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWCNTs) มีการซ้อนกันหลายชั้นของทิวบ์ โดยที่แต่ละชั้นอยู่ห่างกันประมาณ 0.34 nm ดังแสดงในรูปที่ 2.10 (ขและช) เส้นผ่านศูนย์กลางภายในของ MWCNTs มีขนาดประมาณ 1.5-15 nm ส่วนเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกนั้นมีขนาดประมาณ 2.5-30 nm คุณสมบัติของคาร์บอนนาโนทิวบ์ไม่ว่าจะเป็นทางด้านไฟฟ้า กลศาสตร์ หรือทางเคมี นั้นขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้างของทิวบ์ เช่น ชนิด(SWCNTs, MWCNTs) เส้นผ่านศูนย์กลาง และ ลักษณะการม้วนของทิวบ์เป็นต้น



รูปที่ 2.10 โครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์ในรูปแบบต่างๆ

### 2.3.2 วิธีการสังเคราะห์

คาร์บอนนาโนทิวบ์ (CNTs) สามารถสังเคราะห์ได้โดยหลายวิธี แต่วิธีที่มีประสิทธิภาพมี 3 วิธีซึ่งแต่ละวิธีมีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกัน ตามตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 สรุปวิธีการสังเคราะห์ CNTs 3 วิธีหลัก

วิธี	Arc Discharge	Laser Ablation	CVD
วิธีการสังเคราะห์	ป้อนกระแสไฟสูงประมาณ 100 A ระหว่างแท่งกราไฟต์ที่อยู่ห่างกัน 2 mm เพื่อให้เกิด hot-plasma ขึ้นจากนั้น CNTs จะก่อตัวขึ้นจากคาร์บอนที่แตกตัวโดยส่วนมากจะสังเคราะห์ในบรรยากาศของก๊าซ He	ใช้เลเซอร์พลังสูงยิงใส่แท่งคาร์บอนที่มีโลหะผสม ทำให้เกิดการระเหยของคาร์บอนและจากนั้น CNTs จะก่อรูปขึ้น โดยส่วนมากจะสังเคราะห์ใน บรรยากาศของก๊าซ Ar ที่อุณหภูมิประมาณ 1,200°C	เป็นการแยกก๊าซที่มีคาร์บอนเป็นส่วนผสม (เช่นมีเทน) โดยใช้ความร้อน หรือ Plasma เข้าช่วย มีโลหะเป็นตัวเร่งการสังเคราะห์ อุณหภูมิประมาณ 400-1200 °C
ประสิทธิภาพของผลผลิต	30-90 %	มากกว่า 70%	20-90 %
SWCNT	- ขนาดสั้น - $\phi$ : 0.6-1.4 nm	- ขนาดยาว (5-20 $\mu$ m) - $\phi$ : 1-2 nm	- ขนาดยาวมาก - $\phi$ : 0.6-4 nm
MWCNT	- ขนาดสั้น - $\phi$ : (ใน) 1-3 nm (นอก) - 10 nm	เนื่องจากวิธีนี้เป็นวิธีที่มีค่าใช้จ่ายค่อนข้างสูงจึงไม่เป็นที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์ MWCNTs แต่สามารถสังเคราะห์ได้	- ขนาดยาวมาก (> 20 mm) - $\phi$ : 10-200 nm
ข้อดี	- เป็นวิธีที่ง่าย ค่าใช้จ่ายถูก - ทิวป์ที่ได้มี Defect น้อย - สามารถสังเคราะห์ MWCNTs ได้โดยไม่ต้องใช้โลหะเป็นตัวเร่ง - สามารถทำได้ในความดันบรรยากาศห้อง	- ผลผลิตที่ได้ส่วนใหญ่เป็น SWCNTs - ความบริสุทธิ์สูง - ทิวป์ที่ได้มี Defect น้อย	- สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าวิธีอื่น - ขนาดของ SWCNTs ที่ได้มีขนาดยาว - กำหนดทิศทางของและตำแหน่งของทิวป์ได้ง่าย - ความบริสุทธิ์อยู่ในเกณฑ์ดี - สังเคราะห์ในเชิงอุตสาหกรรมได้
ข้อเสีย	- ความยาวของทิวป์สั้นและขนาดไม่สม่ำเสมอ - มีสิ่งเจือปนค่อนข้างมาก	- เป็นวิธีที่แพงเนื่องจากต้องใช้เลเซอร์ที่มีกำลังสูง	- เมื่อเทียบกับวิธี Laser Ablation ทิวป์ที่ได้มี Defect อยู่บ้างแต่ไม่มาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.3.2.1 วิธี Arc Discharge [9]

เป็นวิธีเริ่มแรกในการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (CNTs) และเป็นวิธีเดียวกันกับการสังเคราะห์ Fullerenes ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ) โดยการให้กระแสไฟฟ้ากับแท่งกราไฟต์เพื่อให้เกิด Plasma ที่มีความร้อนสูงขึ้นระหว่างขั้วของแท่งกราไฟต์ คาร์บอนนาโนทิวบ์จะก่อตัวขึ้นจากคาร์บอนที่แตกตัว วิธีนี้มีทั้งที่ใช้โลหะเป็นตัวเร่ง (ผลิตภัณฑ์เป็น SWCNTs) และที่ไม่ใช้โลหะเป็นตัวเร่ง (ผลิตภัณฑ์เป็น MWCNTs) วิธีนี้เป็นวิธีที่ง่าย และค่าใช้จ่ายถูก แต่คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ได้จะมีขนาดไม่สม่ำเสมอ และมีสิ่งเจือปนค่อนข้างมาก (เช่น ชี๊ถั่ว เป็นต้น)

### 2.3.2.2 วิธี Laser Ablation

เป็นวิธีที่คิดค้นขึ้นโดยนักวิทยาศาสตร์ในกลุ่มของ Prof. Smalley โดยใช้เลเซอร์ที่มีพลังงานสูงยิงกระทบกับแท่งคาร์บอนผสมโลหะที่อยู่ในเตาอบซึ่งมีอุณหภูมิประมาณ  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  ทำให้เกิดคาร์บอนก๊าซ และ คาร์บอนอะตอมที่ร้อนก่อตัวเป็นคาร์บอนนาโนทิวบ์ขึ้น คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่สังเคราะห์โดยวิธีนี้จะต่างจาก วิธี Arc Discharge ตรงที่ให้คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่มีความบริสุทธิ์ที่สูงกว่า แต่วิธี Laser ablation นี้มีข้อเสียคือค่าใช้จ่ายค่อนข้างสูง

### 2.3.2.3 วิธี Chemical Vapor Deposition (CVD) [24]

เป็นการแยกก๊าซที่มีคาร์บอนเป็นส่วนผสม (เช่น ก๊าซมีเทน) บนโลหะ (เช่น Fe, Ni, Co) โดยใช้ความร้อน หรือ Plasma เข้าช่วย อุณหภูมิที่ใช้จะอยู่ระหว่าง  $400 - 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  ซึ่งต่ำกว่าวิธีอื่น ข้อดีของวิธีนี้ คือ สามารถควบคุมขนาดความยาวของทิวบ์ได้ง่ายสามารถสังเคราะห์ทิวบ์ให้ขึ้นตรงตำแหน่งที่สนใจได้ และเป็นวิธีที่สามารถนำมาใช้ในการสังเคราะห์เชิงพาณิชย์ได้

วิธี CVD นั้นสามารถแยกย่อยความแตกต่างของวิธีการแยกก๊าซและวิธีการเตรียมโลหะตัวเร่ง ได้ออกเป็น 5 วิธีใหญ่ คือ Thermal CVD, Plasma Enhance CVD (PE-CVD), Hot Filament enhance CVD (HF-CVD), Vapor phase growth และ High Pressure CO disproportionate process (HiPco) แต่ละวิธีมีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกันตามตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 สรุปวิธีการสังเคราะห์ คาร์บอนนาโนทิวป์โดยวิธี CVD แบบต่าง ๆ

วิธี	Thermal CVD	Plasma enhanced CVD	Hot-filament enhance CVD	Vapor phase Growth	HiPco
วิธีการแยก ก๊าซ	โดยความร้อน	โดย Plasma	โดย filament ที่มี อุณหภูมิสูง	โดยความร้อน	โดยความร้อนและ ความดันสูง
โลหะตัวเร่ง	Particle โลหะ	Particle โลหะ	Particle โลหะ	ใช้ก๊าซของโลหะ	ใช้ก๊าซของโลหะ
SWCNT	- ขนาดยาว - $\phi$ : 0.6-4 nm	ปัจจุบันไม่สามารถ สังเคราะห์ได้	คล้ายกับวิธี Thermal CVD	- ขนาดยาวมาก - $\phi$ : 2-4 nm	- ขนาดยาว - $\phi$ : ~ 1.1 nm
ข้อดี	- สังเคราะห์ได้ ทั้ง SWCNTs และ MWCNTs - ทิวป์ที่ได้ยาว	- สังเคราะห์ได้ที่ อุณหภูมิต่ำมาก ๆ ได้ (< 400°C) - กำหนดทิศทาง ของทิวป์ได้ง่าย	- เป็นวิธีที่ง่ายและ ค่าใช้จ่ายถูก	- สังเคราะห์ทิวป์ที่ ยาวมาก ๆ ได้ (>20 mm)	- มีความบริสุทธิ์ สูง (> 80%)
ข้อเสีย		- สังเคราะห์ SWCNTs ไม่ได้	- คุณภาพของ CNTs ที่สังเคราะห์ ได้มีคุณภาพต่ำ	- อันตรายเนื่องจาก ใช้ CO ซึ่งเป็นพิษ - ไม่สามารถควบคุมทิศทางและตำแหน่ง ของทิวป์ได้ง่าย	

### 2.3.3 คุณสมบัติและการประยุกต์คาร์บอนนาโนทิวป์

คาร์บอนนาโนทิวป์ (CNTs) มีคุณสมบัติเด่นหลายประการด้วยกัน เช่น เป็นได้ทั้งตัวนำและกึ่งตัวนำ มีความแข็งแรงสูง เบา และมีความยืดหยุ่นที่ดี ตามปกติแล้วคาร์บอนนาโนทิวป์ มีเสถียรภาพที่ดี ไม่ทำปฏิกิริยากับสารเคมีใดๆ นอกจากนี้คาร์บอนนาโนทิวป์สามารถจับยึด โมเลกุล และดูดซับก๊าซได้เป็นอย่างดี เป็นต้น ซึ่งคุณสมบัติเหล่านี้ขึ้นอยู่กับกรรมวิธีการสังเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของทิวป์ เช่น ชนิด (SWCNTs และ MWCNTs) เส้นผ่านศูนย์กลาง และลักษณะการม้วนของทิวป์ เป็นต้น

การประยุกต์ใช้งานได้แก่

1. แหล่งกำเนิดอิเล็กทรอนิกส์ : เนื่องจากคาร์บอนนาโนทิวป์มีอัตราส่วนระหว่างเส้นผ่านศูนย์กลางกับความยาวที่น้อยมาก ๆ อีกทั้งยังสามารถนำไฟฟ้าและความร้อนได้ดี และมีความเสถียรภาพที่ดี มีความสามารถในการจ่ายอิเล็กทรอนิกส์ได้โดยใช้แรงขับเคลื่อนไฟฟ้าที่ต่ำ ดังนั้นจึงสามารถนำมาใช้เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กทรอนิกส์ได้ และนำไปประยุกต์ในอุปกรณ์ต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์: เนื่องจากคาร์บอนนาโนทิวบ์ มีโครงสร้างเทียบเท่ากับ 1 มิติ จึงทำให้การนำไฟฟ้าในคาร์บอนนาโนทิวบ์ เป็นแบบ ballistic กล่าวคือ ไม่มีการกระจัดกระจายของอิเล็กตรอนตลอดความยาวของทิวบ์จึงสามารถนำคาร์บอนนาโนทิวบ์มาใช้เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดีในวงจรรนาอิเล็กทรอนิกส์ได้ นอกจากนี้คาร์บอนนาโนทิวบ์ยังมีคุณสมบัติเป็นเซมิคอนดักเตอร์อีกด้วย
- นาโนโพรบและเซนเซอร์: เนื่องจากคาร์บอนนาโนทิวบ์มีขนาดระดับนาโนเมตรและมีความยืดหยุ่นสูง จึงสามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นโพรบของเครื่องมือ นอกจากนี้คาร์บอนนาโนทิวบ์ยังสามารถทำเป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีได้อีกด้วย
- การกักเก็บพลังงาน: เนื่องจากลักษณะ โครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์ซึ่งมีลักษณะเป็นท่อกลวงมีเส้นผ่านศูนย์กลางที่เล็กระดับนาโนเมตร และมีพื้นที่ผิวที่เรียบ ลักษณะโครงสร้างพิเศษของคาร์บอนนาโนทิวบ์นี้เป็นสิ่งที่สร้างความสนใจให้กับนักวิจัยที่จะนำมาใช้ในการเก็บ  $H_2$  เพื่อใช้เป็นพลังงาน
- เป็นส่วนผสมในวัสดุอื่น ๆ : คาร์บอนนาโนทิวบ์สามารถเป็นส่วนผสมในวัสดุอื่น ๆ ได้ เนื่องจากมีค่า Young's modules สูงถึง 1 TPa และยังสามารถนำไฟฟ้าและความร้อนได้ดี

ตารางที่ 2.4 คุณสมบัติทางไฟฟ้า กลศาสตร์ และทางเคมีที่สำคัญของคาร์บอนนาโนทิวบ์

ขนาด	เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.4 – 2 nm
พื้นที่พื้นผิว	1,500 m <sup>2</sup> /g
ความหนาแน่น	1.3-1.4 g/cm <sup>3</sup>
Tensile Strength	> 60 GPa (ประมาณ 50 เท่าของเหล็กแรงๆ แต่มีน้ำหนักแค่ประมาณ 1/6 เท่า)
ความยืดหยุ่น	เมื่อถูกงอก็สามารถคืนกลับสู่สภาพเดิมได้โดยไม่เสียหาย
การทนต่อความร้อน	ในสุญญากาศ ~ 2,800 °C ในอากาศ: ~ 750 °C
การนำความร้อน	MWCNTs: >3,000 W/m.K SWCNTs: คาดประมาณ 6,000 W/m.K (มากกว่าเพชรและกราไฟต์ 2,000 W/m.K)
ความสามารถในการนำไฟฟ้า	~ 10 <sup>9</sup> G A/cm <sup>2</sup> (ประมาณ 1,000 เท่าของทองแดง)
การปลดปล่อยอิเล็กตรอน	สามารถปลดปล่อยอิเล็กตรอนได้ที่ 1-3 V/μm
การทนต่อปฏิกิริยาทางเคมี	ตามปกติจะไม่ทำปฏิกิริยาใด ๆ มีเสถียรภาพที่ดี

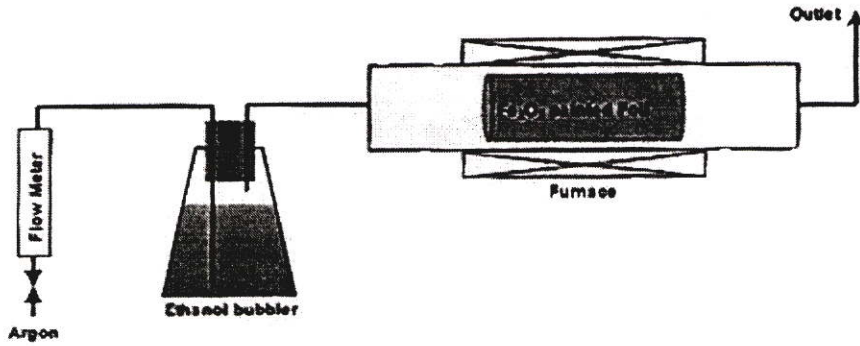
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ตารางที่ 2.5 การประยุกต์ใช้งานของคาร์บอนนาโนทิวบ์

สาขาที่ประยุกต์ใช้	ตัวอย่างการประยุกต์ใช้ที่สำคัญ
วัสดุศาสตร์	เป็นส่วนผสมของวัสดุอื่นๆ * เพิ่มความแข็งแรงให้กับโลหะ เซรามิก * เป็นตัวนำไฟฟ้าให้กับวัสดุผสม
อิเล็กทรอนิกส์	* ทรานซิสเตอร์ ใดโอด * ตัวนำไฟฟ้าในนาโนอิเล็กทรอนิกส์
นาโนเทคโนโลยี	* ใช้เป็น probe ใน STM, AFM * MEMS * เครื่องสร้างอุปกรณ์ MEMS
พลังงาน	* กักเก็บ H <sub>2</sub> ไอออน * ซุปเปอร์คาปาซิเตอร์ * ขั้วในแบตเตอรี่
เคมี	* ก๊าซเซนเซอร์ที่มีประสิทธิภาพสูง * ใช้เป็นวัสดุในสารอินทรีย์ * ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมี * ใช้เป็นตัวกรองทางด้านสิ่งแวดล้อม
การแพทย์	* ใช้เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพเวชภัณฑ์ * เครื่องมือทางการแพทย์
เป็นตัวปลดปล่อยอิเล็กทรอนิกส์	* เครื่องจ่ายอิเล็กทรอนิกส์ขนาดเล็ก * display (FED) * หลอดไฟ

ในงานวิจัยนี้ได้รับความอนุเคราะห์วัสดุคาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWCNTs) จากหน่วยวิจัยนาโนวัสดุ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ซึ่งสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนนาโนทิวบ์ด้วยวิธี Chemical Vapor Deposition (CVD) จากสถานะไอของเอทานอลบนผงขนาดนาโนของเหล็กออกไซด์ที่ทาบนฟอยล์อลูมิเนียม [27] โดยนำผงนาโนของเหล็กออกไซด์ (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; Extra pure 97 % , Aldrich) ขนาดอนุภาคประมาณ 30 – 200 nm ที่บดละเอียด (Ball-milling) เป็นเวลา 18 ชั่วโมง แล้วนำมาผสมเอทานอลทาบนแผ่นฟอยล์อะลูมิเนียมขนาด 6x17 ตารางเซนติเมตร จากนั้นนำฟอยล์ดังกล่าวสอดใส่เข้าไปในเตาแบบท่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในเท่ากับ 1 นิ้ว แล้วเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องจนถึง 625 องศาเซลเซียสภายในเวลา 10 นาที แล้วผ่านไอของเอทานอลเข้าไปในเตาดังรูปที่ 2.11 โดยการใช้อาร์กอนเป็นก๊าซพา (Carrier gas) พ่นไหลผ่านที่อัตราการไหล 0.6 ลิตรต่อนาที เป็นเวลา 2–7 ชั่วโมง จากนั้นจะได้ผลิตภัณฑ์สีดำเกิดขึ้น เมื่อนำไปวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ได้ผลดังรูปที่ 2.12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.11 แผนภาพการทดลองสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิว์จากเอทานอลบนผงนาโนของเหล็กออกไซด์ที่ทาบนพอลิอะลูมิเนียม



รูปที่ 2.12 ภาพคาร์บอนนาโนทิว์ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Saad S.M. Hassan และคณะ [4] ศึกษาการตรวจวิเคราะห์ ซินนาริซีนในเม็ดยาและซีรัม ด้วยเทคนิค High Performance Liquid Chromatography (HPLC) และ Thin Layer Densitometry โดยเทคนิค HPLC ใช้ mobile phase เป็น benzene/methanol/formic acid อัตราส่วน 80/17/3 มีช่วงความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรงในช่วง 0.3–10  $\mu\text{g/ml}$  มีค่าขีดจำกัดในการตรวจวัดเท่ากับ 10  $\text{ng/ml}$  สำหรับเทคนิค thin layer densitometry ใช้ mobile phase เป็น methanol/acetate buffer pH 4.0 อัตราส่วน 70/30 มีช่วงความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรงในช่วง 4–30  $\mu\text{g/ml}$  ค่าขีดจำกัดในการตรวจวัดเท่ากับ 16  $\text{ng/ml}$

A.P Argekar และ S.J.Shah [5] ได้ศึกษาการตรวจวิเคราะห์ ซินนาริซีน และ domespiridone maleate ในเม็ดยาด้วยเทคนิค reverse phase ion pair high performance liquid chromatography พร้อมกันโดยใช้ mobile phase เป็น 0.01M sodium laurylsulfate ใน acetonitrile/methanol/น้ำ/0.1M sulfuric acid (37/10/48/5 v/v/v/v) และใช้ Machery Nagel Nitrile column เป็น stationary phase, อัตราไหลของ mobile phase เท่ากับ 1.0  $\text{ml/min}$  ช่วงความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรงของซินนาริซีนและ domespiridone maleate อยู่ในช่วง 4-1000 และ 60–750  $\mu\text{g/ml}$  ตามลำดับ

H. Abdine และคณะ [6] ศึกษาการตรวจวิเคราะห์ซินนาริซีนในเม็ดยาด้วยเทคนิคสเปกโทรโฟโตเมทรี โดยทำให้เกิด ion-pair formation ระหว่างซินนาริซีนกับ acid dyes 3 ชนิด ได้แก่ bromocresol green, bromocresol purple และ bromophenol blue พบว่า bromocresol green เหมาะสมในการตรวจวัดโดยตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ 414  $\text{nm}$  ช่วงความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรงอยู่ในช่วง 2-10  $\mu\text{g/ml}$  ขีดจำกัดในการตรวจวัดเป็น 0.63  $\mu\text{g/ml}$

Zhao Feng – lin และคณะ [7] ศึกษาการเกิดปฏิกิริยา charge-transfer ระหว่าง 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane กับยา 3 ชนิด ได้แก่ ซินนาริซีน analgin และ norfloxacin โดยเกิดปฏิกิริยาเป็น สารเชิงซ้อน และเป็นสีน้ำเงิน จากนั้นทำการตรวจวัดการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 743 นาโนเมตร ช่วงความเป็นเส้นตรงอยู่ในช่วง 2-18, 2-18 และ 4–32  $\mu\text{g/ml}$  สำหรับซินนาริซีน , analgin และ floxacin ตามลำดับ

Alan Townshed และคณะ [8] ศึกษาการวิเคราะห์จีนนารีนด้วยระบบโพลีอินเจกชัน โดยใช้ surfactant และ Permanganate ทำให้เกิดเคมีลูมิเนสเซน ได้ทำการศึกษาชนิดของ surfactant ความเข้มข้นของ potassium permanganate ชนิดของ carrier stream พบว่าระบบที่ดีที่สุดคือใช้ Tween 60 เข้มข้น  $1.5 \times 10^{-3}$  mol/l ใน 10% (V/V) เอทานอลในน้ำ และใช้ Potassium permanganate เข้มข้น  $7.5 \times 10^{-4}$  mol/l ใน 0.02 mol/l polyphosphoric acid เป็น oxidant stream อัตราการไหล 7.6 ml/min ช่วงความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรงอยู่ในช่วง 0.5-6.0  $\mu\text{g/ml}$  ( $r = 0.9963$ ,  $n = 7$ ) ขีดจำกัดในการตรวจวัดเป็น 18 ng/ml

Joseph Wang และคณะ [28] ศึกษาการตรวจวัด 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) ด้วยเทคนิค adsorptive stripping voltammetry โดยใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์โดยใช้มัดคิวอลด์คาร์บอนนาโนทิวบ์มาผสมกับไคเมทิลฟอร์มามิด เคลือบเป็นฟิล์มโดยหยดลงบนขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนแล้วทิ้งให้แห้ง โดยทำการตรวจวัด TNT ใน 0.5 M NaCl โดยให้ศักย์ที่ 0.0 V เป็นเวลา 120 วินาที และทำ Linear sweeping scan ด้วย scan rate 0.1 V/s โดยพบการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ -0.50 -0.63 และ -0.70 V มีช่วงความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรงในช่วง 100 – 1000  $\mu\text{g/l}$  มีขีดจำกัดในการตรวจวัด 0.6  $\mu\text{g/l}$

Xu – Xu Yan และคณะ [29] ศึกษาการตรวจวัด L-dopa ด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า โดยใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยซิงเกิลวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์มาผสมกับไคเมทิลฟอร์มามิด เคลือบเป็นฟิล์มโดยหยดลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าแล้วทิ้งให้แห้ง โดยศึกษาใน 0.1 M PBS pH 5 พบว่าขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยซิงเกิลวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ ให้สัญญาณที่ดีกว่าขั้วเปล่ามากและทำการศึกษาด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรีพบว่ามีช่วงความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรงในช่วง  $5.0 \times 10^{-7}$  ถึง  $2.0 \times 10^{-5}$  mol/l และมีค่าขีดจำกัดในการตรวจวัดเท่ากับ  $3.0 \times 10^{-7}$  mol/l

Wensheng Huang และคณะ [30] ศึกษาการตรวจวัด 4-amino phenol ด้วยเทคนิค Adsorptive Stripping Voltammetry โดยใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนที่เคลือบด้วยฟิล์มของซิงเกิลวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ โดยทำการศึกษาใน 0.1 M sodium citrate-HCl buffer pH 5.0 โดยพบว่าขั้วไฟฟ้าที่เคลือบด้วยซิงเกิลวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ ให้กระแสของฟิสิกออกซิเดชันที่สูงกว่าขั้วไฟฟ้าเปล่า มีช่วงความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรงในช่วง  $5 \times 10^{-9}$  ถึง  $2 \times 10^{-6}$  mol/l มีค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด  $8 \times 10^{-10}$  mol/l โดยใช้เวลา 4 นาที ในการทำให้เกิดการเกาะติดที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

Kangbing Wu และคณะ [31] ศึกษาการตรวจวัด indole-3-acetic acid (IAA) โดยนำ มัลดีวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT) มาผสมกับ Hydrophobic surfactant ชื่อ Dihexadecyl hydrogen phosphate (DHP) แล้วเคลือบเป็นฟิล์มบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนแล้วนำไปตรวจวัด indole-3-acetic acid ใน Sodium citrate-HCl buffer พบว่าขั้วที่เคลือบด้วยฟิล์มของ MWNT-DHP ให้กระแสของฟิสิกออกซิเดชันสูงกว่าขั้วที่ไม่ได้ปรับปรุง โดยเกิดฟิสิกออกซิเดชันที่ 0.68 V (เทียบกับขั้ว SCE) และทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการตรวจวัด เช่น pH ของบัฟเฟอร์ ปริมาณของ MWNT-DHP ที่เคลือบบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า pH ของ Sodium citrate-HCl ที่เหมาะสมคือ pH 2.0 และปริมาณ MWNT-DHP ที่เคลือบบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าต้องไม่เกิน 15  $\mu\text{m}$  และมีช่วงความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรงในช่วง  $1 \times 10^{-7}$  ถึง  $5 \times 10^{-5}$  mol/l มีขีดจำกัดในการตรวจวัดคือ  $2 \times 10^{-8}$  mol/l และสามารถนำไปตรวจวัดหาปริมาณของ IAA ในใบไม้ได้

Jian xin Wang และคณะ [32] ศึกษาการตรวจวัด 3,4-Dihydroxy phenyl acetic acid (DOPA) ด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าโดยนำซิงเกิลวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ มาเคลือบเป็นฟิล์มบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนร่วมกับไดเมทิลฟอร์มามิด โดยศึกษาใน acetate buffer pH ต่าง ๆ พบว่า pH ที่เหมาะสมคือ pH 4.4 โดยขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุงด้วยซิงเกิลวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ให้กระแสของฟิสิกออกซิเดชันที่ 0.259 V สูงกว่าขั้วไฟฟ้าที่ไม่ได้ปรับปรุงมาก โดยช่วงความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรงในการตรวจวัด DOPAC อยู่ในช่วง  $1.0 \times 10^{-6}$  ถึง  $1.2 \times 10^{-4}$  M มีค่าขีดจำกัดในการตรวจวัดเท่ากับ  $4.0 \times 10^{-7}$  M

Randhir P. Deo และ Joseph Wang [33] ศึกษาการตรวจวัด Galactose ด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า โดยนำซิงเกิลวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์มาผสมกับ Nation solution แล้วนำเคลือบบนขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน โดยใช้ 0.1 M NaOH เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เกิดฟิสิกออกซิเดชันที่ประมาณ 0.45 V และทำการศึกษาแอมเพอโรเมทรีแบบชนิดไหล โดยใช้ 0.1 M NaOH เป็นสารละลายตัวพา อัตราการไหล 1.0 ml / min ให้ศักย์ไฟฟ้าที่ 0.45 V พบว่ามีช่วงความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรง ในช่วง 100–400  $\mu\text{M}$  มีค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด 10  $\mu\text{M}$

## บทที่ 3

### วิธีดำเนินการวิจัย

#### 3.1. อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

##### 3.1.1 สารเคมีที่ใช้

1. ซินนาริซีน (Cinnarizine ของ Sigma บริสุทธิ์ 99%)
2. เมทานอล ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ; HPLC grade ของบริษัท Carlo Erba)
3. กรดฟอสฟอริก ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; analytical grade ของบริษัท J.B.Baker)
4. โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ; analytical grade ของบริษัท Analar)
5. ไดโพแทสเซียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ; analytical grade ของบริษัท Carlo Erba)
6. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH; analytical grade ของบริษัท Analar)
7. N,N-ไดเมทิลฟอร์มามิด (DMF ; HPLC grade ของบริษัท Fluka)
8. มัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (Multiwall carbon nanotubes ; MWCNTs ) ของหน่วยวิจัยนาโนวัสดุ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
9. อลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; highly pure for polishing 0.3  $\mu\text{m}$  ของบริษัทBDH)
10. เมทานอล ( $\text{CH}_3\text{OH}$  ; HPLC grade ของ Carlo Erba)

##### 3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. เครื่อง PG STAT 20 (EG&G)
2. ชุด VA stand 663 (Metrohm)
3. อุปกรณ์ต่อพ่วง IME 663 (Metrohm)
4. เครื่องคอมพิวเตอร์แบบตั้งโต๊ะที่มีระบบปฏิบัติการวินโดวส์ 3.11 และชุดโปรแกรม
5. วีเอสเอสเซต รุ่น 6.1415.150 (Metrohm)
6. แก๊สไนโตรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง
7. แผ่นขัดขี้ไฟฟ้ารุ่น 6.2802.00 (Metrohm)
8. ขี้ไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางแท่งกลาสติคาร์บอน  $2.0 \pm 0.1$  mm เส้นผ่านศูนย์กลางของขี้ไฟฟ้า 7 mm (Metrohm รุ่น 6.1204.110)
9. ขี้ไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (3 M KCl Internal solution)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่ภายนอก  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

10. เครื่อง Ultrasonicator รุ่น Cavitator (Metler Electronic)
11. เครื่องชั่งไฟฟ้า รุ่น BP 210 D (Sartorius)
12. เครื่องทำน้ำปราศจากไอออนรุ่น Milli-Q-gradient (Millipore) (ability :  
R > 18.2 Megaohm. cm)

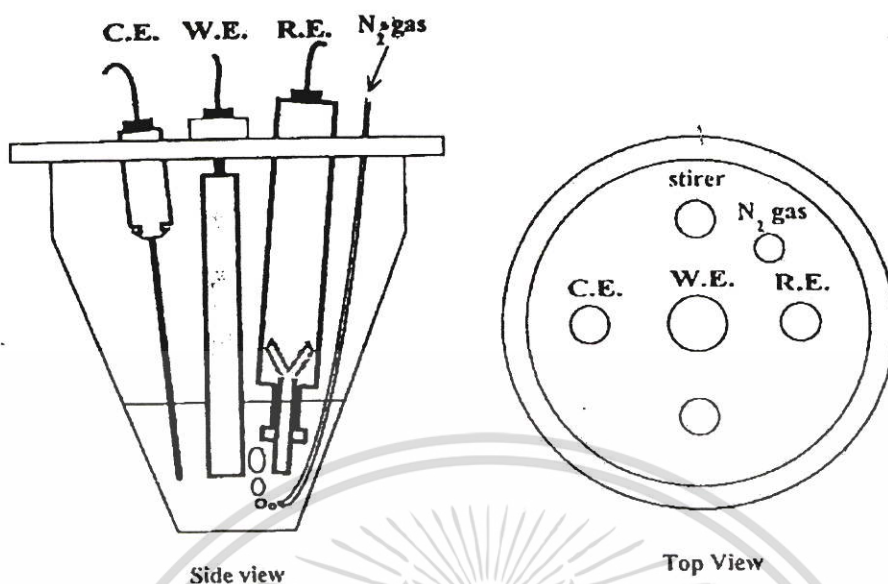
### 3.2 การจัดอุปกรณ์การวิจัย

อุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัยดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 การจัดอุปกรณ์การวิจัย โดย 1= คอมพิวเตอร์, 2 = เคสคอมพิวเตอร์, 3 = 663 VA stand, 4 = Autolab PG STAT20 และ IME 663 และ 5 = Nitrogen gas

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.2 การจัดเซลล์โวลแทมเมตรี, C.E คือ ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode), W.E. คือขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode), R.E คือ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode)

### 3.3 วิธีการทดลอง

#### 3.3.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวป์

ในงานวิจัยนี้ใช้มัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวป์จากหน่วยวิจัยนาโนวัสดุ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ซึ่งสังเคราะห์มัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวป์ด้วยวิธี Chemical Vapor Deposition (CVD) จากสถานะไอของเอทานอลบนผงขนาดนาโนของเหล็ก ออกไซด์ที่ทาบนฟอยล์อลูมิเนียม โดยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวป์ที่ได้มีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 39 nm ความยาว 10-70  $\mu\text{m}$  มีสัดส่วนโดยอะตอมของธาตุคาร์บอนประมาณ 99% และมีธาตุเหล็กประมาณ 1% [27]

### 3.3.1.1 การล้างมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวส์ [34]

นำมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวส์ 0.05 g มาคนใน 2.2 M กรดไนตริก ( $\text{HNO}_3$ ) ปริมาตร 60 ml นาน 20 ชม. ด้วยความเร็ว 2000 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นนำไป sonicate 30 นาที นำไปกรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 42 และล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจนเป็นกลาง แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ  $37^\circ\text{C}$  นานประมาณ 12 ชม. จนแห้ง

### 3.3.1.2 การเตรียมสารแขวนลอย (Suspension) ของมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวส์

การเตรียมสารแขวนลอย (Suspension) ของมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวส์ความเข้มข้น 1 mg MWCNT/ml DMF เตรียมโดยนำมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวส์ 1 mg มาผสมกับ 1 ml N,N-Dimethyl formamide (DMF) นำไป sonicate นาน 30 นาที จะได้เป็นสารแขวนลอย (Suspension) สีดำที่เป็นเนื้อเดียวกัน

เตรียมสารแขวนลอย (Suspension) ของมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวส์ความเข้มข้น 2 mg MWCNT/ml DMF 3 mg MWCNT/ml DMF และ 4 mg MWCNT/ml DMF ด้วยวิธีเดียวกัน

### 3.3.1.3 การล้างขั้วไฟฟ้า

นำแผ่นขัด (Emery paper) ที่ตรึงบนแผ่นกระจกมาขัดด้วยน้ำปราศจากไอออนให้เปียกทั่วแผ่นขัด เทผงขัดอลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  Powder highly pure for polishing ขนาด  $0.3\ \mu\text{m}$ ) ลงบนแผ่นขัดนำขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน (GC) มาขัดบนแผ่นขัด โดยหมุนขั้วไฟฟ้าเป็นวงกลมเล็ก ๆ ไปมาทางซ้ายและขวาเบา ๆ แล้วล้างขั้วไฟฟ้าด้วยน้ำปราศจากไอออน เอทานอล และน้ำปราศจากไอออนตามลำดับ เพื่อล้างผงขัดอลูมิเนียมออกไซด์ออก จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าไป sonicate ในน้ำปราศจากไอออน 1 นาที

### 3.3.1.4 การเตรียมขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวส์ (MWNT-GC)

นำสารแขวนลอย (Suspension) ของมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวส์ที่เตรียมไว้มา  $10\ \mu\text{m}$  หยดบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า โดยค่อย ๆ หยดลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า แล้วปล่อยให้แห้ง ใช้เวลาประมาณ 1-2 ชั่วโมง ก่อนนำไปใช้งานล้างขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ด้วยเอทานอลและน้ำปราศจากไอออนตามลำดับ

### 3.3.2 การศึกษาชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในการตรวจวัดซิงนาริซีน

เนื่องจากซิงนาริซีนมีความสามารถในการละลายน้ำได้น้อยเพียง 2 mg/100 ml แต่ละลายได้ดีในตัวทำละลายและในสารละลายที่มีความเป็นกรดและดกตะกอนเป็นตะกอนสีขาวเมื่ออยู่ในสารละลายที่มี pH มากกว่า 4 [4, 10] ดังนั้นในการเลือกสารละลายอิเล็กโทรไลต์จึงมีข้อจำกัดในการเลือกใช้ โดยต้องเลือกใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นบัฟเฟอร์ pH น้อยกว่าหรือเท่ากับ 4 และมีส่วนผสมของตัวทำละลายเพื่อช่วยให้ซิงนาริซีนละลายในอิเล็กโทรไลต์ได้ดีขึ้น ทำการศึกษาการตรวจวัดซิงนาริซีนด้วยขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน (GC) ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี โดยเตรียมสารละลายซิงนาริซีนให้มีความเข้มข้น 100 ppm ใน 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 และ 0.1 M อะซิเตตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0.50 ถึง 1.40 (เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl) scan rate 50 mV/s และพิจารณาจากลักษณะและปริมาณกระแสที่วัดได้ของไซคลิกโวลแทมโมแกรม

### 3.3.3 การศึกษาชนิดของขั้วไฟฟ้าในการตรวจวัดซิงนาริซีน

การศึกษานิดของขั้วไฟฟ้าในการตรวจวัดซิงนาริซีนด้วยขั้วไฟฟ้าแพลทินัม (Pt) ทอง (Au) และกลาสคาร์บอน (GC) ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี โดยเตรียมสารละลายซิงนาริซีนให้มีความเข้มข้น 20 50 และ 100 ppm ใน 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 ขั้วไฟฟ้าแพลทินัม (Pt) สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง -0.5 ถึง 1.4 V ขั้วไฟฟ้าทอง (Au) สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง -0.8 ถึง 1.4 V และขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน (GC) สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0.50 ถึง 1.4 V (เทียบกับขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl) scan rate 50 mV/s พิจารณาจากไซคลิกโวลแทมโมแกรมของซิงนาริซีนความเข้มข้นต่างๆที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทั้ง 3 ชนิด ว่าสามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้หรือไม่

### 3.3.4 การศึกษาผลของมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ในการตรวจวัดซิงนาริซีน

ทำการทดลองเปรียบเทียบระหว่างขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน (GC) กับขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC) (โดยใช้สารแขวนลอยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ความเข้มข้น 2 mg/ml DMF ปริมาตร 10  $\mu$ l) ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีโดยเตรียมสารละลาย 1 mM  $K_3[Fe(CN)_6]$  ใน 0.1 M KCl สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง -0.50 ถึง 0.90 V (เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl) scan rate 50 mV/s และทำการตรวจวัดซิงนาริซีนความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0.50 ถึง 1.40 V (เทียบกับขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl) scan rate 50 mV/s พิจารณาและเปรียบเทียบโวลแทมโมแกรมที่ได้จากขั้วไฟฟ้าทั้งสองชนิด

### 3.3.5 การศึกษาผลของ pH ของฟอสเฟตบัฟเฟอร์ในการตรวจวัดซินนาริซิน

การศึกษาผลของ pH ของสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) ในการตรวจวัดซินนาริซินด้วยขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน (GC) และขั้วกลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC) โดยเตรียมสารละลายซินนาริซินให้มีความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) ความเข้มข้น 0.1 M ให้มี pH 2.0 2.5 3.0 3.5 และ 4.0 ทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี โดยสแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0.50 ถึง 1.4 V (เทียบกับขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl) scan rate 50 mV/s และทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0.50 ถึง 1.40 V (เทียบกับขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl) scan rate 25 mV/s pulse amplitude 25 mV โดยพิจารณา pH ที่ให้กระแสที่สูงที่สุด

### 3.3.6 การศึกษาผลของความเข้มข้นของสารแขวนลอย (Suspension) มัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์/DMF ในการตรวจวัดซินนาริซิน

เตรียมขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC) โดยปีเปิดสารแขวนลอยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์/DMF ที่มีความเข้มข้น 1 mg/ml 2 mg/ml 3 mg/ml และ 4 mg/ml มา 10  $\mu$ l หยดลงผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน ทิ้งให้แห้งแล้วนำไปตรวจวัด ซินนาริซินด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี โดยเตรียมสารละลายซินนาริซินให้มีความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0.50 ถึง 1.40 V (เทียบกับขั้วไฟฟ้า Ag /AgCl) scan rate 25 mV/s pulse amplitude 25 mV โดยพิจารณาจากความเข้มข้นของสารแขวนลอย (Suspension) ที่ให้กระแสที่สูงที่สุด

### 3.3.7 การศึกษาผลของปริมาตรของสารแขวนลอย(Suspension) มัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์/DMF ในการตรวจวัดซินนาริซิน

เตรียมขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC) โดยปีเปิดสารแขวนลอย (Suspension) ของมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์/DMF ที่มีความเข้มข้น 2 mg/ml มา 1 3 5 10 15 และ 20  $\mu$ l หยดลงผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน ทิ้งให้แห้งแล้วนำไปตรวจวัดซินนาริซินด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี โดยเตรียมสารละลายซินนาริซินให้มีความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0.50 ถึง 1.40 V (เทียบกับขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl) scan rate 25 mV/s pulse amplitude 25 mV โดยพิจารณาจากปริมาตรสารแขวนลอย (Suspension) ที่ให้กระแสที่สูงที่สุด

### 3.3.8 การศึกษาผลของ scan rate ต่อการเกิดปฏิกิริยาของซินนารีซินบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

การศึกษาผลของ scan rate ต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของซินนารีซิน โดยนำขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน (GC) และขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC) (โดยใช้สารแขวนลอยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ความเข้มข้น 2 mg/ml DMF ปริมาตร 10  $\mu$ l) มาตรวจวัดซินนารีซินด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี โดยเตรียมสารละลายซินนารีซินให้มีความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0.50 ถึง 1.40 V (เทียบกับขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl) scan rate 10 25 50 100 และ 250 mV/s ทุกครั้งที่เปลี่ยนอัตราการสแกนต้องใช้ขั้วไฟฟ้า MWNT-GC ที่เตรียมใหม่

นำผลที่ได้มาเขียนกราฟระหว่าง รากที่สองของ scan rate กับกระแสแล้วดูความเป็นเส้นตรงของความสัมพันธ์ดังกล่าว

### 3.3.9 การศึกษาช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของขั้วไฟฟ้า (Linear range)

นำขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน (GC) และขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC) (โดยใช้สารแขวนลอยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ความเข้มข้น 2 mg/ml DMF ปริมาตร 10  $\mu$ l) มาตรวจวัดซินนารีซินด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลโวลแทมเมตรี โดยเตรียมสารละลายซินนารีซินให้มีความเข้มข้น 0.5 1 3 5 10 20 50 100 200 400 และ 800 ppm ในสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0.50 ถึง 1.40 V (เทียบกับขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl) scan rate 25 mV/s และ pulse amplitude 25 mV

นำค่ากระแสที่ได้มาเขียนกราฟกับความเข้มข้นแล้วเลือกช่วงความเข้มข้นที่ให้สัญญาณเป็นเส้นตรง

### 3.3.10 ค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด (Detection limit)

นำขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน (GC) และขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC) (โดยใช้สารแขวนลอยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ความเข้มข้น 2 mg/ml DMF ปริมาตร 10  $\mu$ l) มาตรวจวัดสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลโวลแทมเมตรี สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0.50 ถึง 1.40 V scan rate 25 mV/s และ pulse amplitude 25 mV ทำการวัดค่ากระแสจากสัญญาณ noise 30 จุด แล้วหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน จากนั้นนำค่าความชันของช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงที่ได้จากการทดลอง 3.3.9 ไปคำนวณหาค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด (การคำนวณอยู่ในภาคผนวก)

### 3.3.11 การศึกษาสมบัติของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาได้

#### 3.3.11.1 ค่าการทำซ้ำ (Reproducibility)

นำขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน (GC) และขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์(MWNT-GC) (โดยใช้สารแขวนลอยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ความเข้มข้น 2 mg/ml DMF ปริมาตร 10  $\mu$ l ) มาตรวจวัดซินนาริซินด้วยเทคนิคคิฟเฟอร์เรนเซียลพัลส์โวลแทมเมทรี โดยเตรียมสารละลายซินนาริซินให้มีความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0.50 ถึง 1.40 V scan rate 25 mV/s และ pulse amplitude 25 mV บันทึกกระแสที่ตรวจวัดได้ จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าไปขัดทำซ้ำแบบเดิม 20 ครั้ง สำหรับขั้วไฟฟ้า MWNT-GC ทุกครั้งที่ทำซ้ำต้องเตรียมขั้วไฟฟ้าใหม่ แล้วนำค่ากระแสที่วัดได้ไปคำนวณหาค่าเปอร์เซ็นต์เบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD)

#### 3.3.11.2 อายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้า (Life time)

นำขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC) (โดยใช้สารแขวนลอยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ความเข้มข้น 2 mg/ml DMF ปริมาตร 10  $\mu$ l ) มาตรวจวัดซินนาริซินด้วยเทคนิคคิฟเฟอร์เรนเซียลพัลส์โวลแทมเมทรี โดยเตรียมสารละลายซินนาริซินให้มีความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0.50 ถึง 1.40 V scan rate 25 mV/s และ pulse amplitude 25 mV บันทึกกระแสที่ตรวจวัดได้ จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าออกมาล้างผ่านน้ำกลั่นแล้วทิ้งให้แห้งแล้วนำมาทดลองซ้ำ นับจำนวนครั้งที่ทดลองแล้วทำให้กระแสลดลงครึ่งหนึ่ง

### 3.3.12 การประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ยาตัวอย่าง

นำยาจำนวน 20 เม็ด มาชั่งน้ำหนักให้ทราบน้ำหนักที่แน่นอน เพื่อหาน้ำหนักเฉลี่ยของยาแต่ละเม็ด จากนั้นบดยาทั้ง 20 เม็ด ให้เป็นผงละเอียด แล้วชั่งมาชั่งน้ำหนักประมาณ 0.25 g (ให้ทราบน้ำหนักแน่นอน) จากนั้นละลายในเมทานอลปริมาตร 10 ml นำไป sonicate ประมาณ 15 – 20 นาที นำไปกรองด้วยกระดาษกรองและนำสารละลายที่กรองได้ไปปรับปริมาตรเป็น 25 ml ด้วยเมทานอล

นำสารละลายตัวอย่างยาที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคคิฟเฟอร์เรนเซียลพัลส์โวลแทมเมทรีโดยใช้วิธี Standard addition โดยเตรียมตัวอย่างดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 การเตรียมตัวอย่างในการตรวจวัดปริมาณซินนาริซินในเม็ดยา

ความเข้มข้นซินนาริซิน มาตรฐานที่เติม (ppm)	ปริมาตรซินนาริซินมาตรฐาน 2500 ppm (ml)	ปริมาตรตัวอย่าง (ml)
0.0	0.0	1.0
10.0	0.1	1.0
20.0	0.2	1.0
40.0	0.4	1.0
60.0	0.6	1.0

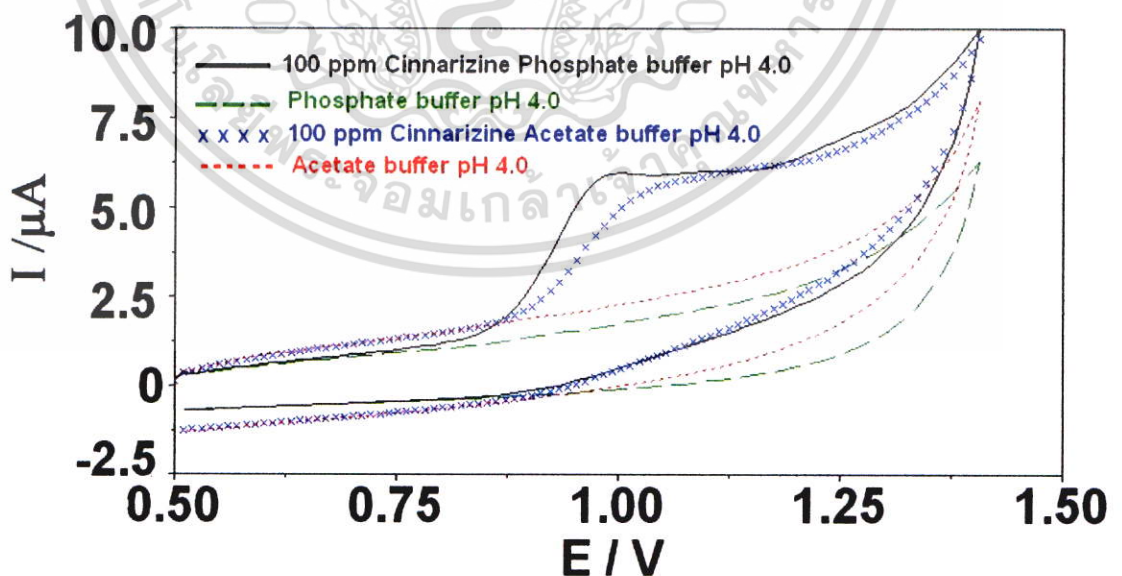
แล้วปรับปริมาตรเป็น 25 ml ด้วย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 ตรวจวัดด้วย  
ขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน (GC) และขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอน  
นาโนทิวบ์ (MWNT-GC) สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0.5 V ถึง 1.4 V scan rate 25 mV/s  
pulse amplitude 25 mV นำค่ากระแสที่วัดได้มาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับ  
ความเข้มข้นของสารมาตรฐานที่เติมลงไป คำนวณหาความเข้มข้นของตัวอย่างยาที่เติมลงไปและ  
คำนวณกลับเป็นปริมาณซินนาริซินในเม็ดยา

## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและอภิปรายผล

#### 4.1 ผลการศึกษาชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในการตรวจวัดซินนาริซีน

เนื่องจากซินนาริซีนมีความสามารถในการละลายน้ำได้น้อยเพียง 2 mg/100 ml แต่ละลายได้ดีในตัวทำละลายและในสารละลายที่มีความเป็นกรดและด่างก่อนเป็นตะกอนสีขาวเมื่ออยู่ในสารละลายที่มี pH มากกว่า 4 [4,10] ดังนั้นในการเลือกสารละลายอิเล็กโทรไลต์จึงมีข้อจำกัดในการเลือกใช้โดยต้องเลือกใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นบัฟเฟอร์ pH น้อยกว่าหรือเท่ากับ 4.0 และมีส่วนผสมของตัวทำละลายเพื่อช่วยให้ซินนาริซีนละลายในอิเล็กโทรไลต์ได้ดีขึ้น จากการศึกษาการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของซินนาริซีนด้วยขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน(GC) ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีใน 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 และ 0.1 M อะซิเตตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 โดยสแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0.50 ถึง 1.40 V (เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl) scan rate 50 mV/s พบว่าซินนาริซีนสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ทั้งในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์และอะซิเตตบัฟเฟอร์ โดยไซคลิกโวลแทมโมแกรมของอะซิเตตบัฟเฟอร์มีพีกออกซิเดชันที่ศักย์ไฟฟ้า 1.05 V และมีกระแสออกซิเดชันเท่ากับ 1.805  $\mu\text{A}$  ส่วนไซคลิกโวลแทมโมแกรมของฟอสเฟตบัฟเฟอร์มีพีกออกซิเดชันที่ศักย์ไฟฟ้า 0.953 V และมีกระแสออกซิเดชันเท่ากับ 2.100  $\mu\text{A}$  ดังแสดงในรูปที่ 4.1



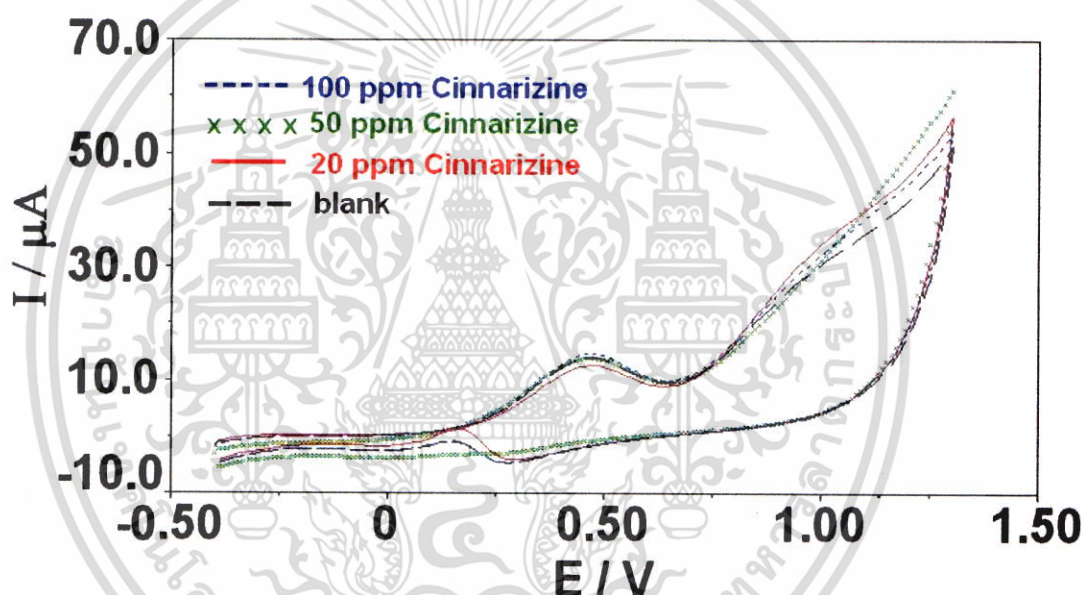
รูปที่ 4.1 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของซินนาริซีน 100 ppm ใน 0.1M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 และ 0.1 M อะซิเตตบัฟเฟอร์(20% เมทานอล) pH 4.0 โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC scan rate 50 mV/s

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

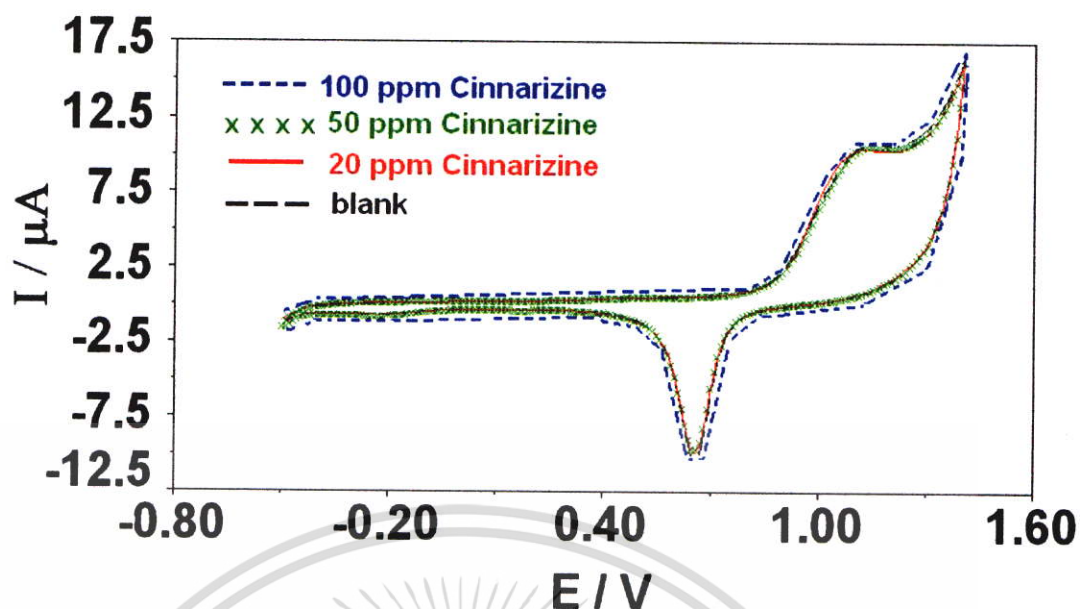
ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้สารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ต่ำกว่าและให้กระแสออกซิเดชันสูงกว่าในสารละลายอะซีเตตบัฟเฟอร์

#### 4.2 ผลการศึกษาชนิดของขั้วไฟฟ้าในการตรวจวัดซินนาริซีน

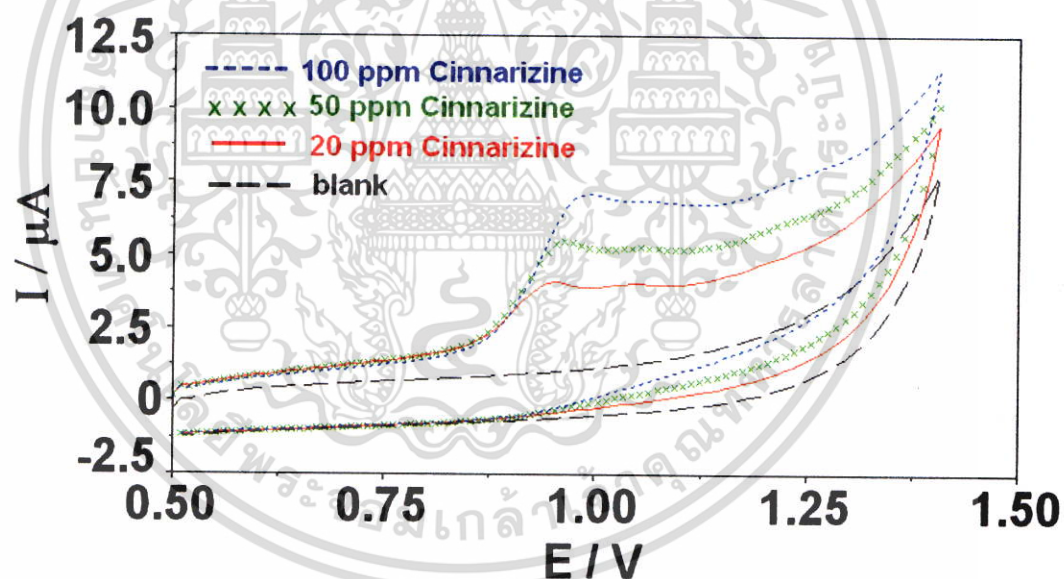
จากการศึกษาชนิดของขั้วไฟฟ้าในการตรวจวัดซินนาริซีนโดยใช้ขั้วไฟฟ้าแพลทินัม (Pt) ทอง (Au) และกลาสคาร์บอน (GC) ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีใน 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 โดยสแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วงต่างๆตามความเหมาะสมของชนิดขั้วไฟฟ้า scan rate 50 mV/s ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.2 4.3 และ 4.4 ตามลำดับ



รูปที่ 4.2 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของซินนาริซีน 20 50 และ 100 ppm ใน 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 โดยใช้ขั้วไฟฟ้าแพลทินัม (Pt) scan rate 50 mV/s



รูปที่ 4.3 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของซินนาริซีน 20 50 และ 100 ppm ใน 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทอง (Au) scan rate 50 mV/s



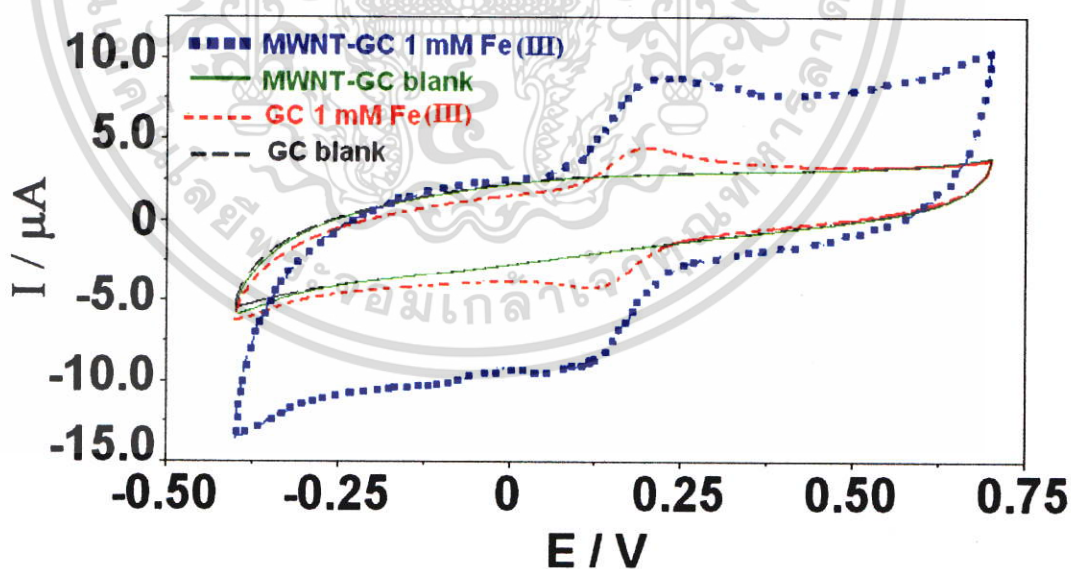
รูปที่ 4.4 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของซินนาริซีน 20 50 และ 100 ppm ใน 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 โดยใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน(GC) scan rate 50 mV/s

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการศึกษาการตรวจวัดซิโนนาไรซินโดยใช้ขั้วไฟฟ้าแพลทินัม (Pt) ทอง (Au) และกลาสติคาร์บอน (GC) ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีใน 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 เมื่อพิจารณาจากโวลแทมโมแกรมของขั้วทั้ง 3 ดังรูปที่ 4.2 4.3 และ 4.4 ตามลำดับ พบว่ามีเพียงขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของซิโนนาไรซินขึ้น โดยเกิดฟิสิกออกซิเดชันที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ 0.95 V (เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl) โดยตลอดงานวิจัยนี้จะใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน (GC) เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งานในการตรวจวิเคราะห์ซิโนนาไรซิน

### 4.3 ผลการศึกษาผลของมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวป์ในการตรวจวัดซิโนนาไรซิน

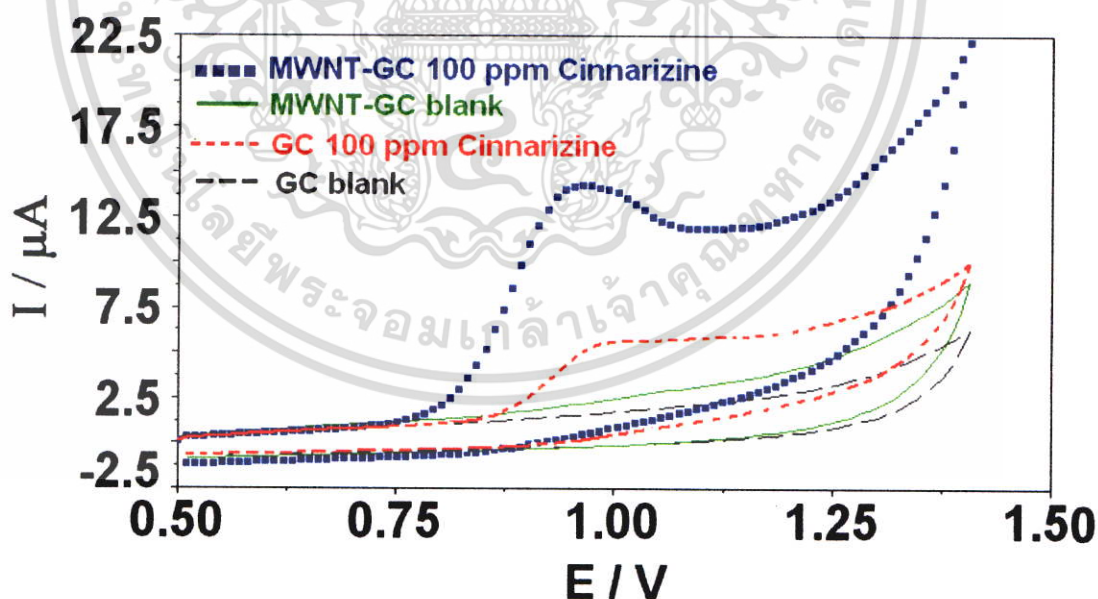
จากการศึกษาผลของการนำมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวป์ (Multiwall Carbon Nanotubes ; MWCNTs) มาใช้ปรับปรุงขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการตรวจวัดซิโนนาไรซินให้สูงขึ้น เนื่องจากคาร์บอนนาโนทิวป์มีการนำไฟฟ้าที่ดี และสามารถช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวที่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้ดีขึ้น โดยได้ทำการทดลองเปรียบเทียบระหว่างขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน (GC) กับขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวป์ (MWNT-GC) ในการตรวจวัด 1 mM  $K_3[Fe(CN)_6]$  ใน 0.1 M KCl ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีโดยสแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง -0.50 ถึง 0.90 V (เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl) scan rate 50 mV/s ได้ผลดังรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 1 mM  $K_3[Fe(CN)_6]$  ใน 0.1 M KCl scan rate 50 mV/s เปรียบเทียบระหว่าง ขั้วไฟฟ้า GC กับขั้วไฟฟ้า MWNT-GC

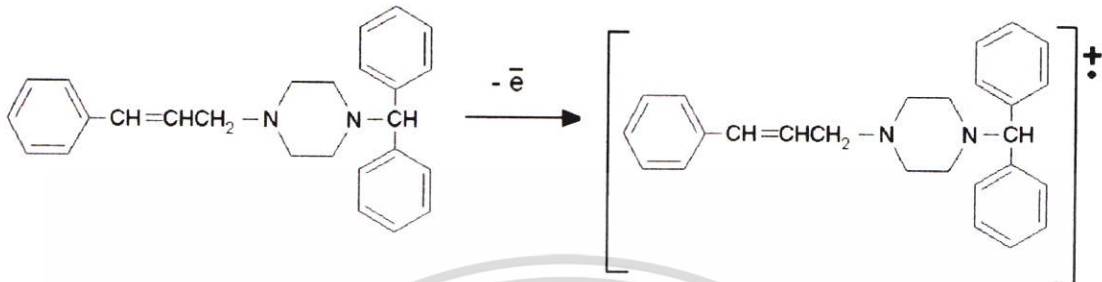
จากรูปที่ 4.5 พบว่าไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC) ให้สัญญาณกระแสสูงกว่าขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน (GC) อย่างเห็นได้ชัดเนื่องจากคาร์บอนนาโนทิวบ์มีโครงสร้างเทียบเท่ากับมิติและมีอัตราส่วนระหว่างเส้นผ่านศูนย์กลางกับความยาวที่น้อยมาก ทำให้การนำไฟฟ้าในคาร์บอนนาโนทิวบ์เป็นแบบ ballistic คือไม่มีการกระจัดกระจายของอิเล็กตรอนตลอดความยาวของทิวบ์ทำให้มีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ดี มีความสามารถในการนำไฟฟ้าประมาณ  $10^9$  GA/cm<sup>2</sup> (ประมาณ 1000 เท่าของทองแดง) นอกจากนี้ยังสามารถช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวที่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเนื่องจากเป็นอนุภาคขนาดนาโนมีพื้นที่พื้นผิวประมาณ 1500 m<sup>2</sup>/g ช่วยให้เกิด electron-transfer reaction [9,25] เกิดได้ดีขึ้น ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ดีขึ้นสัญญาณกระแสที่ตรวจวัดได้จึงมีค่าสูงขึ้น

เมื่อทำการเปรียบเทียบไซคลิกโวลแทมโมแกรมของซินนาริซีน 100 ppm ใน 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 scan rate 50 mV/s ระหว่างขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน (GC) และขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC) พบว่าขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC) มีกระแสออกซิเดชันสูงกว่าขั้วกลาสติคาร์บอน (GC) เช่นเดียวกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของซินนาริซีน 100 ppm ใน 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 scan rate 50 mV/s เปรียบเทียบระหว่างขั้วไฟฟ้า GC กับขั้วไฟฟ้า MWNT-GC

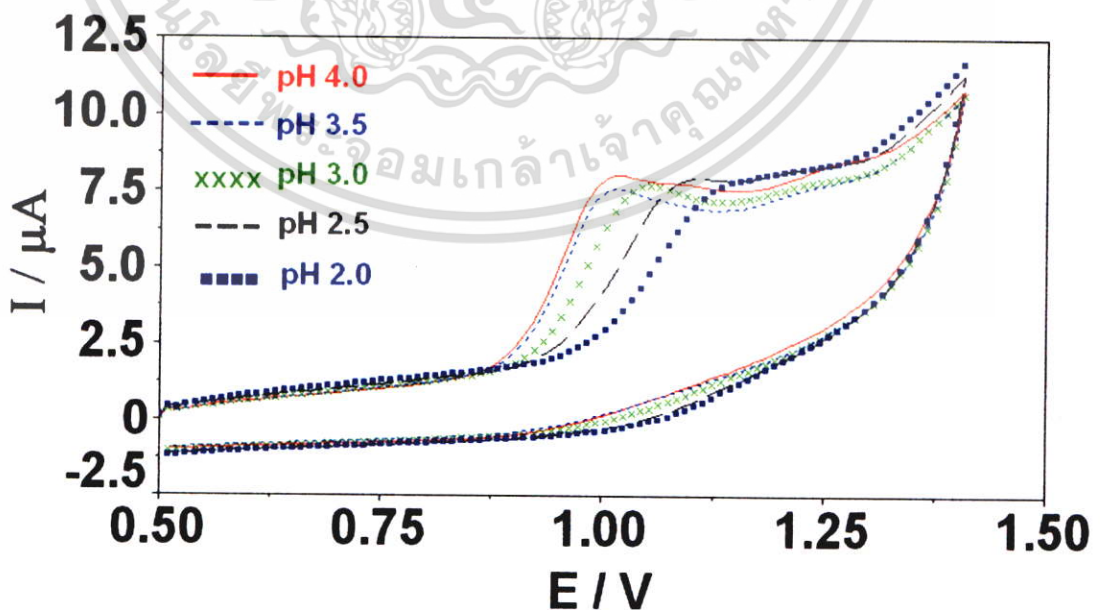
ปฏิกิริยาออกซิเดชันของซินนาริซีนเกิดจากการเสียอิเล็กตรอนในส่วนของอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของไนโตรเจนบริเวณ piperazine ring เช่นเดียวกับสารตัวอื่นที่มี piperazine ring อยู่ในโครงสร้างเช่นคีโตโคนาโซล [35] ดังแสดงในรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.7 การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของซินนาริซีน

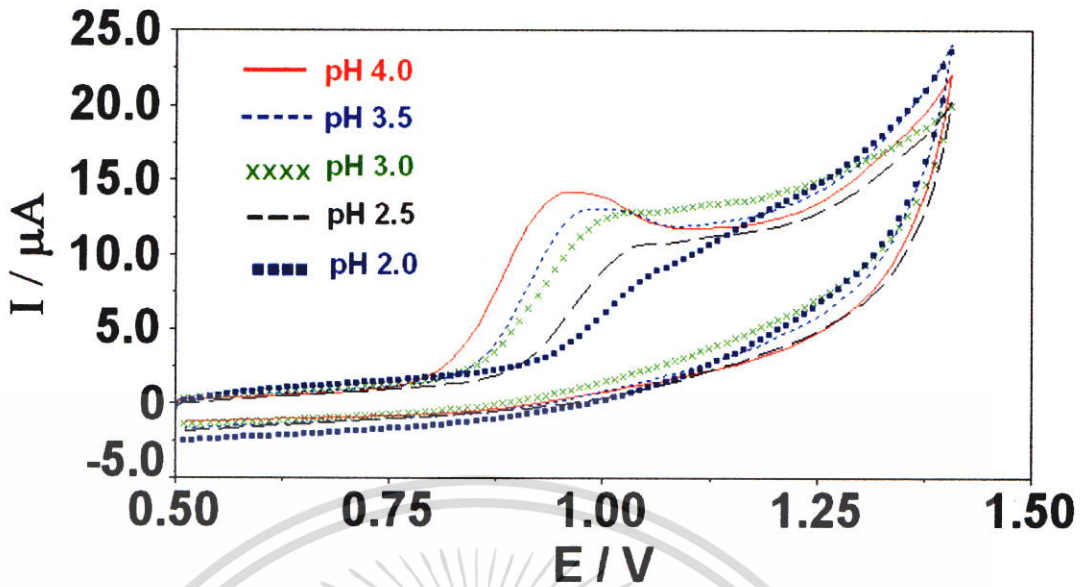
#### 4.4 ผลการศึกษา pH ที่เหมาะสมในการตรวจวัดซินนาริซีน

จากการศึกษาผลของ pH ของสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) ในการตรวจวัดซินนาริซีน โดยเตรียมสารละลายซินนาริซีนให้มีความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) ความเข้มข้น 0.1 M ให้มี pH 2.0 2.5 3.0 3.5 และ 4.0 ทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี โดยสแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0.50 ถึง 1.4 V (เทียบกับขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl) scan rate 50 mV/s เมื่อตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า GC ให้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.8 และเมื่อตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า MWNT-GC ให้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.9



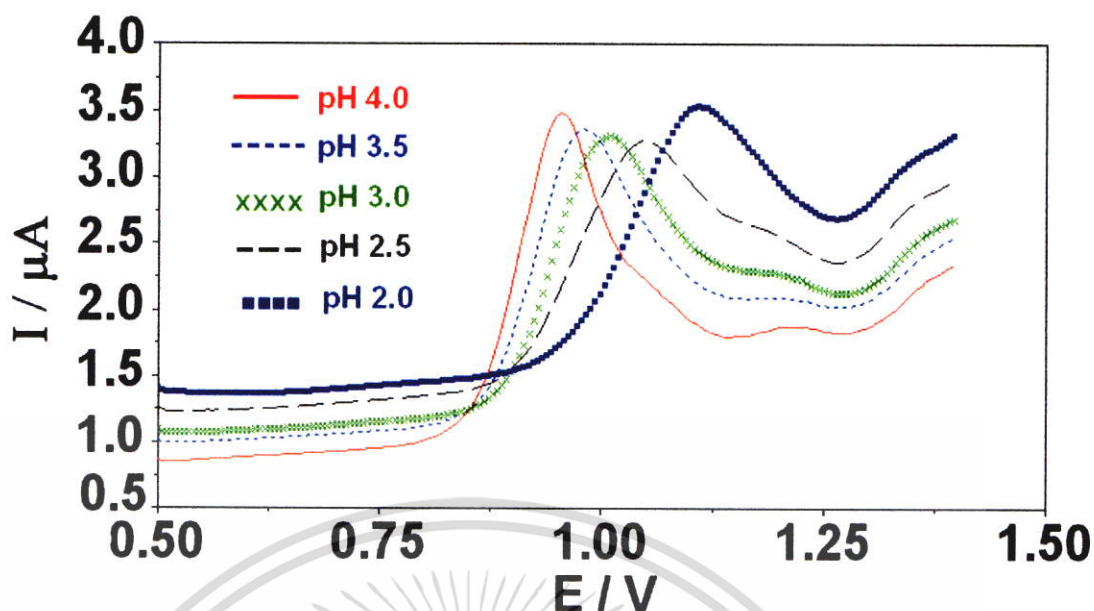
รูปที่ 4.8 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของซินนาริซีน 100 ppm ใน 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์

(20% เมทานอล) pH ต่างๆ โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC scan rate 50 mV/s ให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่เผยแพร่โดยไม่หวังผลกำไร หากมีข้อผิดพลาดประการใดขออภัยเป็นอย่างสูง  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

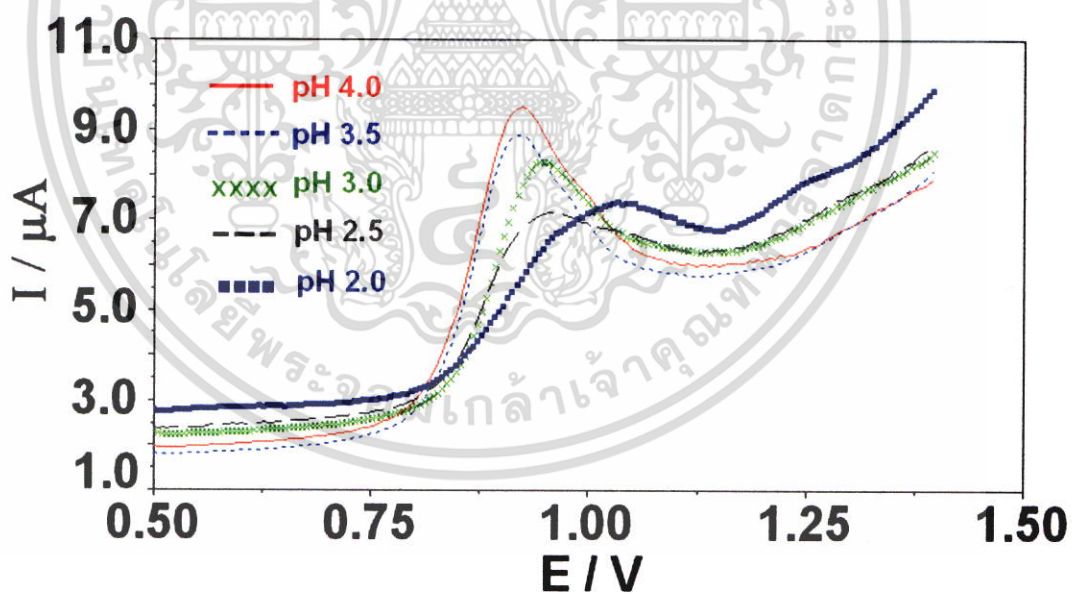


รูปที่ 4.9 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของซิงก์ไอออน 100 ppm ใน 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH ต่างๆ โดยใช้ขั้วไฟฟ้า MWNT-GC scan rate 50 mV/s

เพื่อให้เห็นผลของการศึกษา pH ของสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) ในการตรวจวัดซิงก์ไอออนชัดเจนขึ้นจึงทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคเฟอโรเรนเซียลพัลส์โวลแทมเมตรี โดยสแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0.50 ถึง 1.40 V (เทียบกับขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl) ที่ scan rate 25 mV/s pulse amplitude 25 mV โดยเตรียมสารละลายซิงก์ไอออนให้มีความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) ความเข้มข้น 0.1 M ให้มี pH 2.0 2.5 3.0 3.5 และ 4.0 เมื่อตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า GC ให้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.10 และเมื่อตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า MWNT-GC ให้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.11

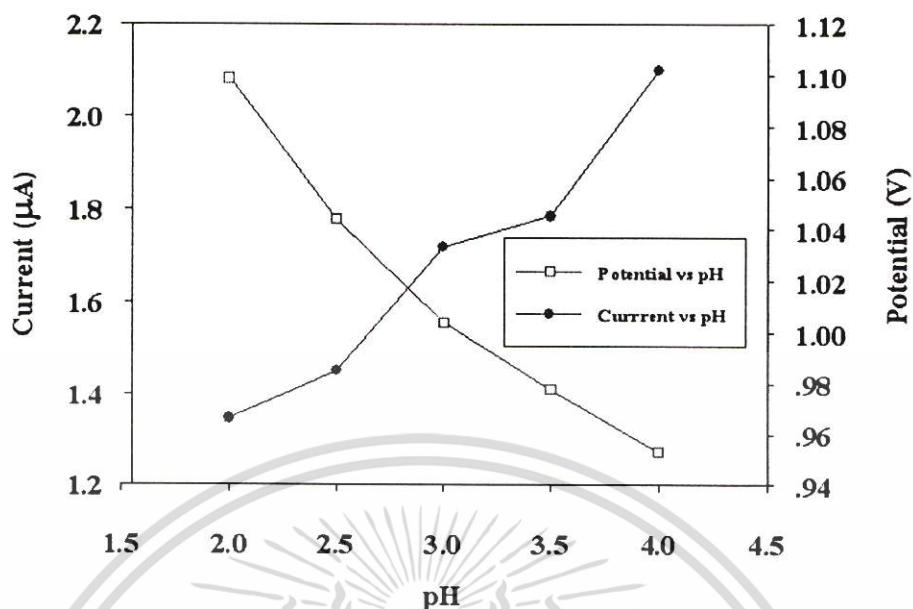


รูปที่ 4.10 พัลส์โวลแทมโมแกรมของซิงนารีซิง 100 ppm ใน 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH ต่างๆ โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC scan rate 25 mV/s pulse amplitude 25 mV

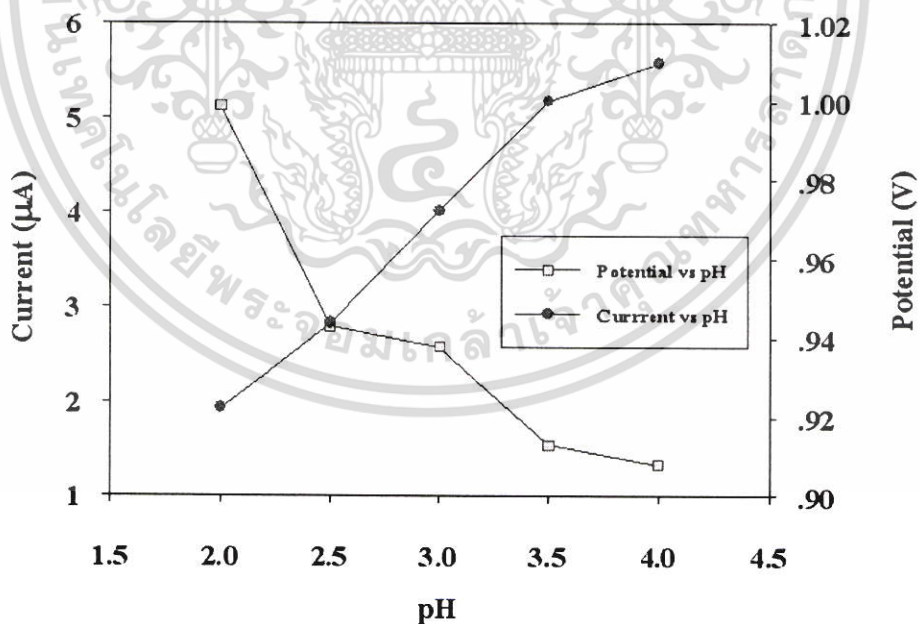


รูปที่ 4.11 พัลส์โวลแทมโมแกรมของซิงนารีซิง 100 ppm ใน 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH ต่างๆ โดยใช้ขั้วไฟฟ้า MWNT-GC scan rate 25 mV/s pulse amplitude 25 mV

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสออกซิเดชัน ศักย์ไฟฟ้าและ pH ที่ได้จากพัลส์โวลแทมโมแกรมของสารละลายซินนาริซิน 100 ppm ใน 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH ต่างๆ โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC scan rate 25 mV/s pulse amplitude 25 mV



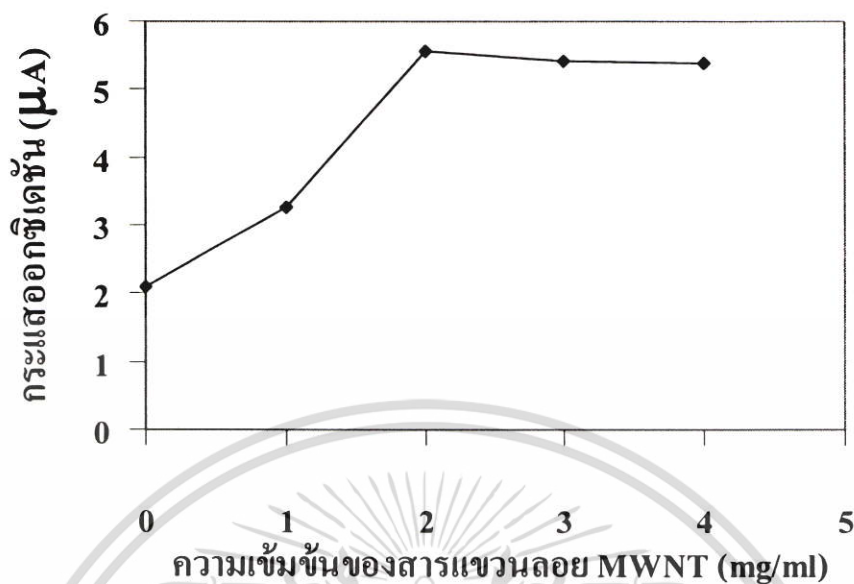
รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสออกซิเดชัน ศักย์ไฟฟ้า และ pH ที่ได้จากพัลส์โวลแทมโมแกรมของสารละลายซินนาริซิน 100 ppm ใน 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์(20% เมทานอล) pH ต่างๆ โดยใช้ขั้วไฟฟ้า MWNT-GC scan rate 25 mV/s pulse amplitude 25 mV

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อพิจารณาจากโวลแทมโมแกรมจะเห็นว่าเมื่อ pH ลดลงกระแสของฟิสิกออกซิเดชันจะลดลงแต่ศักย์ไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นเมื่อนำค่ากระแสและศักย์ไฟฟ้ามาพลอตกับค่า pH จะได้ผลดังรูปที่ 4.12 เมื่อตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า GC และรูปที่ 4.13 เมื่อตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า MWNT-GC จากกราฟจะเห็นว่าที่ pH 4.0 ให้ค่ากระแสออกซิเดชันสูงที่สุดทั้งขั้วไฟฟ้า GC และขั้วไฟฟ้า MWNT-GC แต่เมื่อ pH ต่ำลง (เป็นกรดมากขึ้น) ค่ากระแสออกซิเดชันที่ได้มีค่าลดลงซึ่งคาดว่าเมื่อมีโปรตอนมากขึ้นจะไปรบกวนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของซินนารีซินทำให้เกิดปฏิกิริยาได้น้อยลงกระแสที่ได้จึงลดลง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ตลอดงานวิจัยนี้ (หมายเหตุ ที่ pH มากกว่า 4.0 ซินนารีซินจะตกตะกอนเป็นตะกอนสีขาว)

#### 4.5 ผลการศึกษาผลของความเข้มข้นของสารแขวนลอย (Suspension) ของมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์/DMF ในการตรวจวัดซินนารีซิน

จากการศึกษาโดยเตรียมขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC) โดยเปิดสารแขวนลอย (Suspension) ของมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์/DMF ที่มีความเข้มข้น 0mg/ml 1mg/ml 2mg/ml 3mg/ml และ 4mg/ml มา 10  $\mu$ l หยดลงผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน ทั้งให้แห้งแล้วนำไปตรวจวัดซินนารีซินด้วยเทคนิคโพลาไรซ์เรซินเชิลล์โวลแทมเมตรี โดยเตรียมสารละลายซินนารีซินให้มีความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 โดยสแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0.50 ถึง 1.40 V (เทียบกับขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl) scan rate 25 mV/s pulse amplitude 25 mV ให้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.14

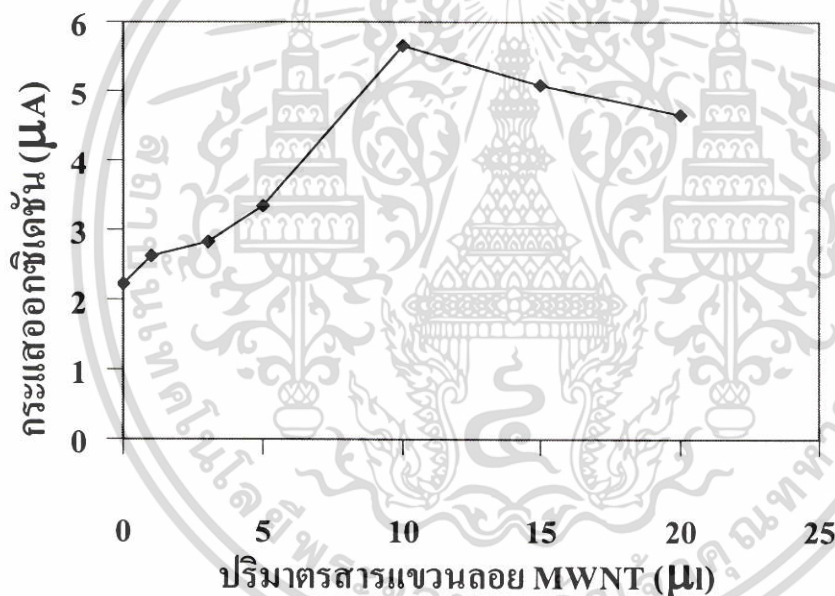


**รูปที่ 4.14** ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารแขวนลอย (Suspension) ที่หยดลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากับกระแสออกซิเดชันที่ได้จากพัลส์โวลแทจโมแกรมของสารละลายซินนาริซิน 100 ppm ใน 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 scan rate 25 mV/s pulse amplitude 25 mV

จากกราฟแสดงความสัมพันธ์พบว่าสารแขวนลอย (Suspension) ของ MWNT/DMF ที่มีความเข้มข้น 2 mg/ml ให้กระแสออกซิเดชันในการตรวจวัดสูงที่สุดแต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นขึ้นไปอีกค่ากระแสที่วัดได้มีค่าเริ่มคงที่และมีแนวโน้มลดลง ซึ่งอธิบายได้จากการที่พื้นที่ผิวของหน้าขั้วไฟฟ้ามีความหนาของฟิล์ม MWNT มากขึ้นทำให้การรับส่งอิเล็กตรอนที่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเกิดได้ยากขึ้น ดังนั้นจึงเลือกใช้สารแขวนลอย (Suspension) ของ MWNT/DMF ที่มีความเข้มข้น 2 mg/ml ตลอดงานวิจัยนี้

#### 4.6 ผลการศึกษาผลของปริมาณของสารแขวนลอย (Suspension) มัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวป์/DMF ในการตรวจวัดซิงนาริซีน

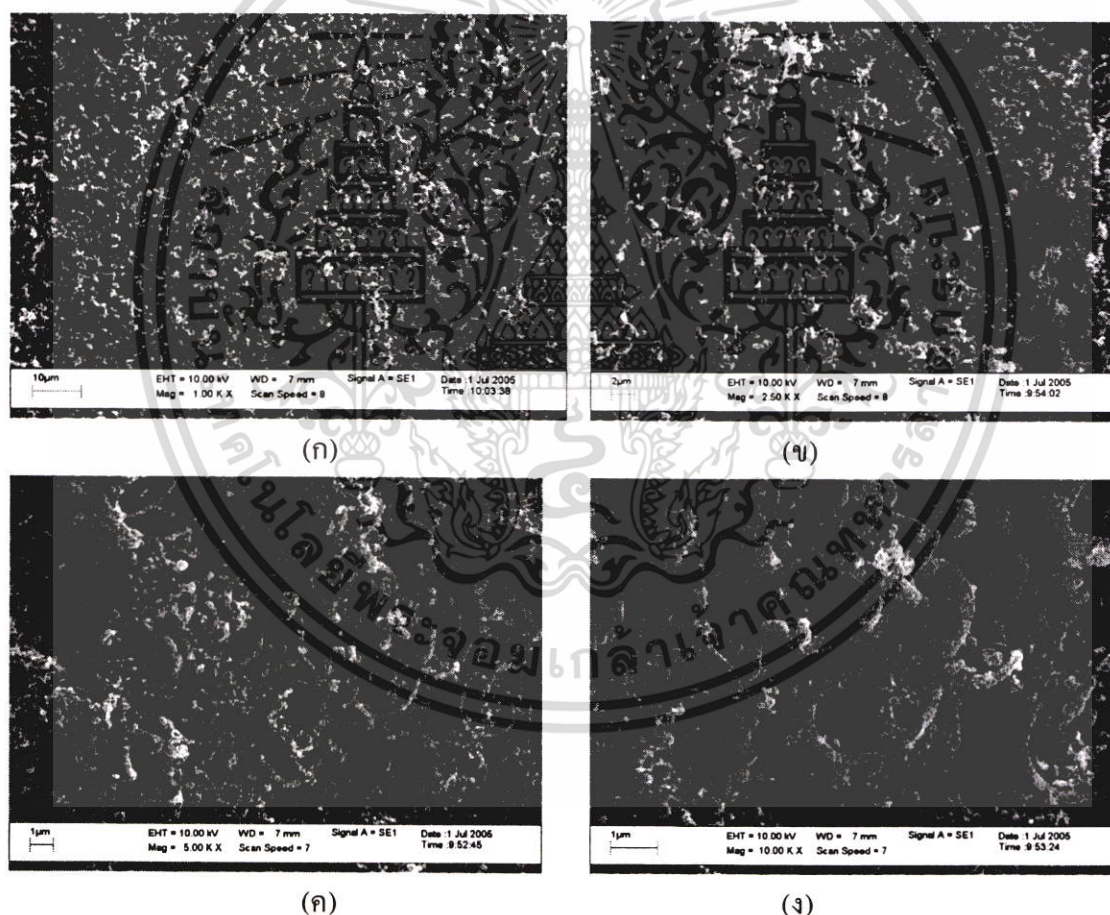
จากการศึกษาโดยเตรียมขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวป์ (MWNT-GC) โดยปีเปตสารแขวนลอย (Suspension) ของมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวป์/DMF ที่มีความเข้มข้น 2 mg/ml มา 1 3 5 10 15 และ 20  $\mu\text{l}$  หยดลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน ทิ้งให้แห้งแล้วนำไปตรวจวัดซิงนาริซีนด้วยเทคนิคคิฟเฟอร์เรนเซียลพัลส์ โดยเตรียมสารละลายซิงนาริซีนให้มีความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH: 4.0 สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0.50 ถึง 1.40 V (เทียบกับขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl) scan rate 25 mV/s pulse amplitude 25 mV ให้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.15



**รูปที่ 4.15** ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารแขวนลอย (Suspension) ของมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวป์/DMF ความเข้มข้น 2 mg/ml ที่หยดลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากับกระแสออกซิเดชันที่ได้จากพัลส์โวลแทมโมแกรมของสารละลายซิงนาริซีน 100 ppm ใน 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 scan rate 25 mV/s pulse amplitude 25 mV

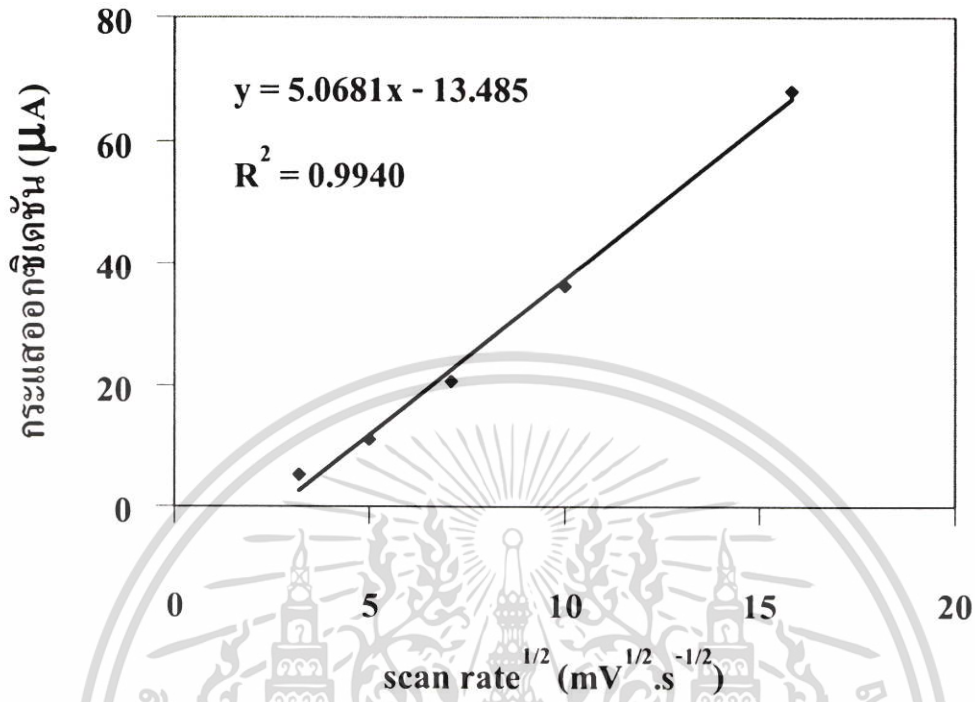
จากกราฟแสดงความสัมพันธ์พบว่าเมื่อใช้สารแขวนลอย (Suspension) ของ MWNT/DMF ความเข้มข้น 2 mg/ml ปริมาตร 10  $\mu$ l ให้กระแสออกซิเดชันในการตรวจวัดสูงที่สุดแต่เมื่อเพิ่มปริมาตรขึ้นไปอีกค่ากระแสมีแนวโน้มลดลง ซึ่งอธิบายได้จากการที่พื้นที่ผิวของหน้าขั้วไฟฟ้ามีความหนาของฟิล์ม MWNT มากขึ้นทำให้การรับส่งอิเล็กตรอนที่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเกิดได้ยากขึ้น [31] ดังนั้นจึงเลือกใช้สารแขวนลอย (Suspension) ของ MWNT/DMF ที่มีความเข้มข้น 2 mg/ml ปริมาตร 10  $\mu$ l ในการปรับปรุงผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนตลอดงานวิจัยนี้

เมื่อนำสารแขวนลอย (Suspension) ของ MWNT/DMF ที่มีความเข้มข้น 2 mg/ml ปริมาตร 10  $\mu$ l ไปหยดบนแผ่นคาร์บอนที่ไว้ให้แห้งแล้วนำไปทดสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เพื่อดูพื้นที่ผิวหน้า ได้ผลดังรูปที่ 4.16



รูปที่ 4.16 ภาพจำลองพื้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวป์ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) (ก) กำลังขยาย 1000 x (ข) กำลังขยาย 2500 x (ค) กำลังขยาย 5000 x (ง) กำลังขยาย 10000 x

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.20 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างกระแสกับรากที่สองของ scan rate โดยใช้ขั้วไฟฟ้า MWNT- GC

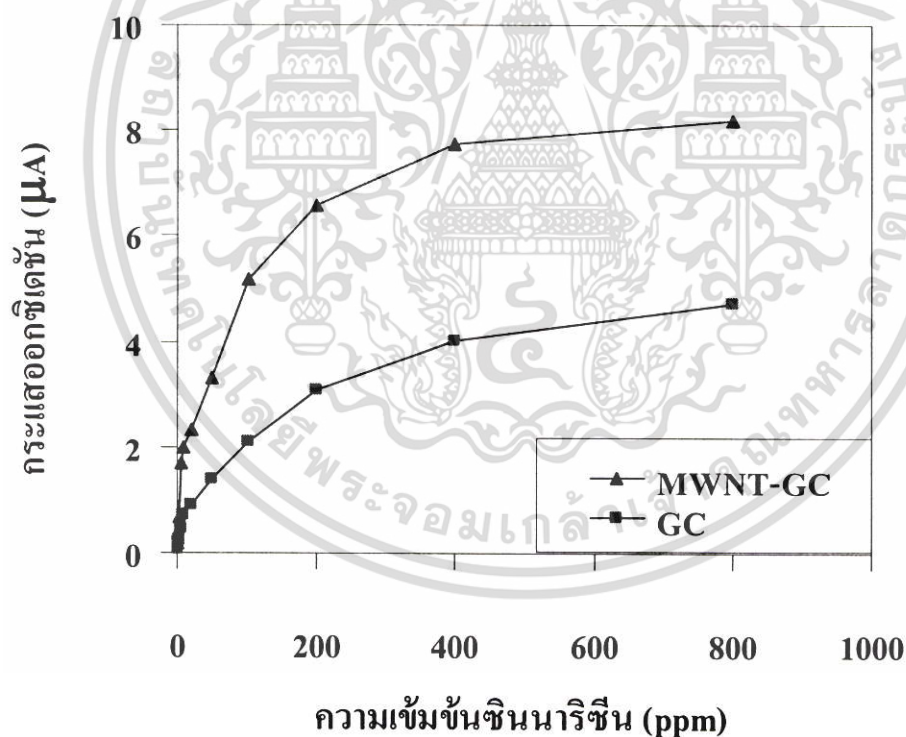
การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของซินนาริซีนที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน (GC) และขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC) ให้กระแสที่เกิดจากกระบวนการ Diffusion control โดยพิจารณาได้จากสมการ (2.3) ที่ได้กล่าวมาแล้ว เมื่อนำค่ากระแสที่ได้จากไซคลิกโวลแทมโมแกรม ( $i_p$ ) มาเขียนกราฟกับรากที่สองของ scan rate จะได้กราฟที่เป็นเส้นตรง

$$i_p = 2.99 \times 10^5 n(\alpha n_a)^{1/2} ACD^{1/2} v^{1/2} \quad (2.3)$$

#### 4.8 ผลการศึกษาช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของขั้วไฟฟ้า (Linear range)

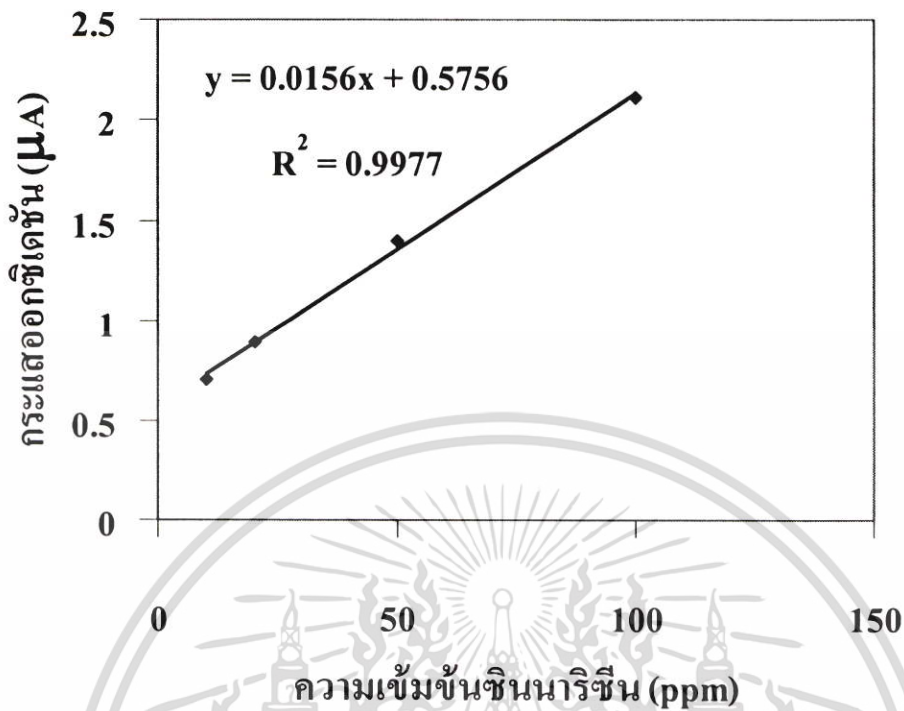
จากการนำขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน (GC) และขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC) มาตรวจวัดซิโนนาริซินด้วยเทคนิคคิฟเฟอร์เรนเซียลพัลส์โวลแทมเมตรี โดยเตรียมสารละลายซิโนนาริซินให้มีความเข้มข้น 0.5 1 3 5 10 20 50 100 200 400 และ 800 ppm ในสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 สแกนศักย์ไฟฟ้าช่วง 0.50 ถึง 1.40 V (เทียบกับขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl) scan rate 25 mV/s และ pulse amplitude 25 mV

เมื่อนำค่ากระแสออกซิเดชันที่ได้มาเขียนกราฟกับความเข้มข้นของซิโนนาริซินได้ผลดังรูปที่ 4.21 แล้วเลือกช่วงความเข้มข้นของซิโนนาริซินที่เหมาะสมที่ให้สัญญาณของกระแสออกซิเดชันซึ่งเมื่อนำมาพลอตกราฟแล้วได้เป็นเส้นตรงโดยพิจารณาจากค่า  $R^2$  ให้มีค่ามากกว่า 0.90 โดยตัดจุดที่มีความเบี่ยงเบนมากกว่า 5% ทิ้งไป [36] ได้ผลดังรูปที่ 4.22 สำหรับการตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า GC และรูปที่ 4.23 สำหรับการตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า MWNT-GC

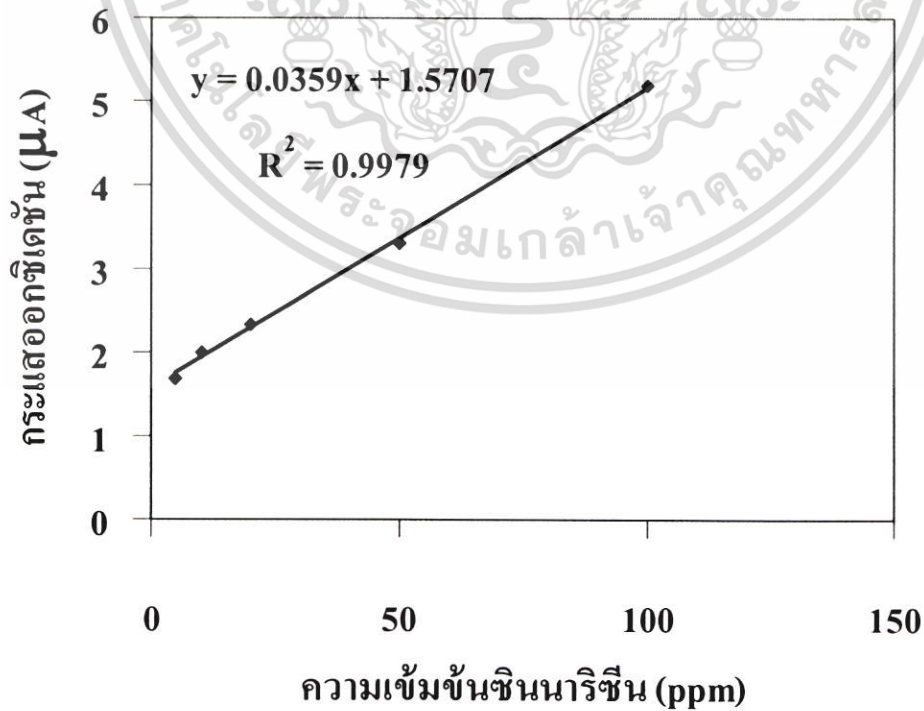


**รูปที่ 4.21** ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายซิโนนาริซินกับค่ากระแสออกซิเดชันที่ได้จากพัลส์โวลแทมโมแกรมใน 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 scan rate 25 mV/s pulse amplitude 25 mV โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC และขั้วไฟฟ้า MWNT-GC

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.22 ช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของซิงก์ไอออนที่ตรวจวัดด้วยได้ขั้วไฟฟ้า GC



เอกสรูปที่ 4.23 ช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของซิงก์ไอออนที่ตรวจวัดด้วยได้ขั้วไฟฟ้า MWNT-GC ในการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการทดลองพบว่าขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน (GC) มีช่วงความสัมพัทธ์ที่เป็นเส้นตรงในการตรวจวัดซิงนาริซีนในช่วงความเข้มข้น 10-100 ppm ( $R^2=0.9977$ ) และขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC) มีช่วงความสัมพัทธ์ที่เป็นเส้นตรงในการตรวจวัดซิงนาริซีนในช่วงความเข้มข้น 5-100 ppm ( $R^2=0.9979$ )

#### 4.9 ค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด (Detection limit)

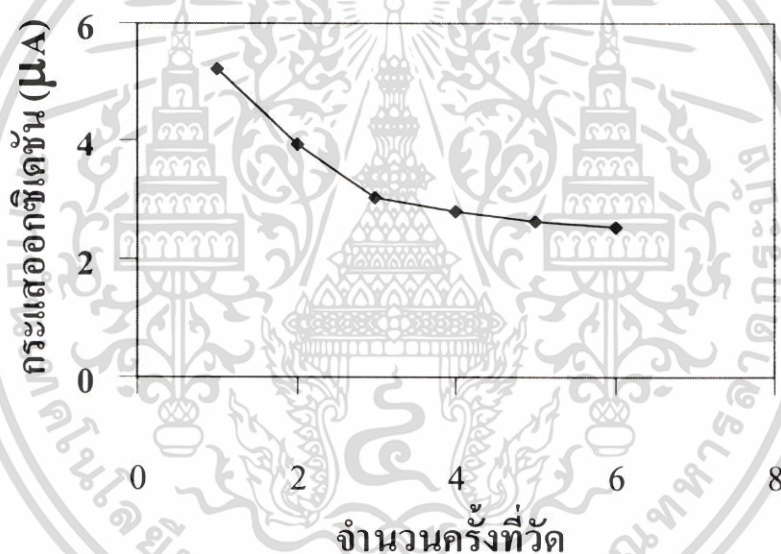
จากการนำขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน (GC) และขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC) มาตรวจวัดสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 ด้วยเทคนิคโพลาไรซ์เรโซแนนซ์พัลส์โวลแทมเมตรี สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0.50 ถึง 1.40 V scan rate 25 mV/s และ pulse amplitude 25 mV ทำการวัดค่ากระแสจากสัญญาณ noise 30 จุด แล้วหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน จากนั้นนำค่าความชันของช่วงความสัมพัทธ์ที่เป็นเส้นตรงที่ได้จากการทดลอง 3.3.9 ไปคำนวณหาค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด (การคำนวณอยู่ในภาคผนวก) พบว่าขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน (GC) มีขีดจำกัดในการตรวจวัดซิงนาริซีนเท่ากับ 0.47 ppm ( $S/N = 3$ ) และขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC) มีขีดจำกัดในการตรวจวัดซิงนาริซีนเท่ากับ 0.24 ppm ( $S/N = 3$ )

#### 4.10 ค่าการทำซ้ำ (Reproducibility)

จากการนำขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน (GC) และขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC) มาตรวจวัดซิงนาริซีนด้วยเทคนิคโพลาไรซ์เรโซแนนซ์พัลส์โวลแทมเมตรี โดยเตรียมสารละลายซิงนาริซีนให้มีความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0.50 ถึง 1.40 V scan rate 25 mV/s และ pulse amplitude 25 mV บันทึกกระแสที่ตรวจวัดได้ จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าไปขัดและเตรียมขั้วไฟฟ้า MWNT-GC ใหม่ ทำซ้ำแบบเดิม 20 ครั้ง โดยทุกครั้งที่ทำซ้ำต้องเตรียมขั้วไฟฟ้าใหม่ แล้วนำค่ากระแสที่วัดได้ไปคำนวณหาค่าเปอร์เซ็นต์เบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) พบว่าขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน (GC) มีค่าการทำซ้ำเท่ากับ 3.16 %RSD และขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC) มีค่าการทำซ้ำเท่ากับ 5.27 %RSD

#### 4.11 อายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้า (Life time)

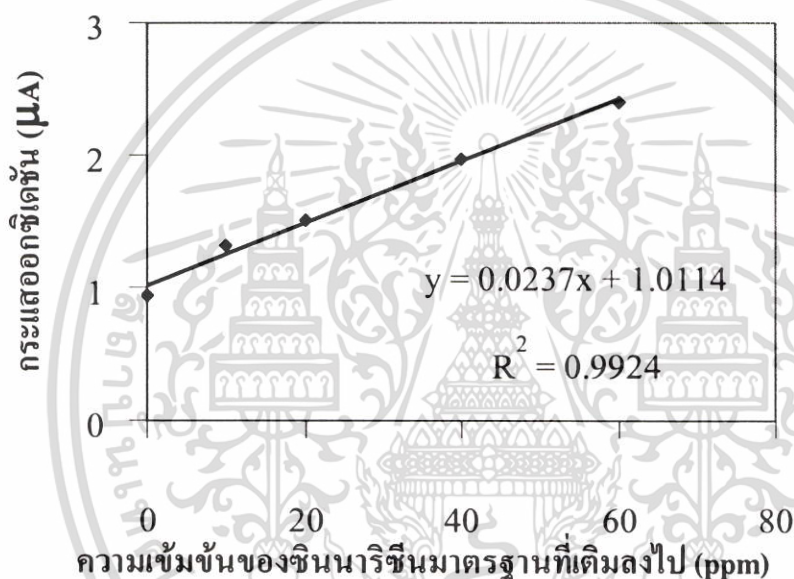
จากการนำขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC) มาตรวจวัดซิโนนาธิซินด้วยเทคนิคโพโรเรโนเชิลพัลส์โวลแทมเมตรี โดยเตรียมสารละลายซิโนนาธิซินให้มีความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0.50 ถึง 1.40 V scan rate 25 mV/s และ pulse amplitude 25 mV บันทึกระแสที่ตรวจวัดได้ จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าออกมาล้างผ่านน้ำกลั่นแล้วทิ้งให้แห้งแล้วนำมาทดลองซ้ำ นับจำนวนครั้งที่ทดลองแล้วทำให้กระแสลดลงครึ่งหนึ่ง ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.24 พบว่าขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC) มีอายุการใช้งาน 5 ครั้ง



รูปที่ 4.24 อายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC)

#### 4.12 ผลการประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง

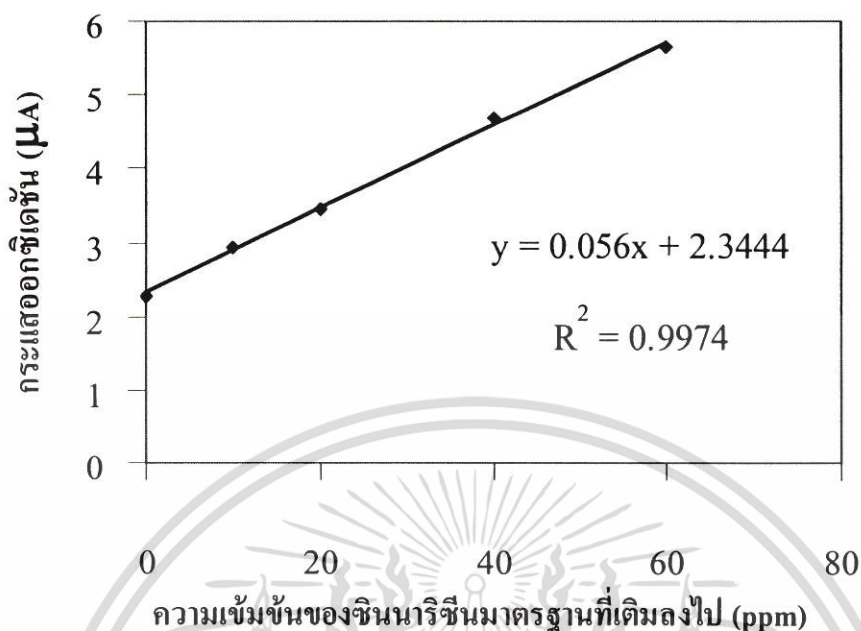
จากการชั่งน้ำหนักยาจำนวน 20 เม็ด มีน้ำหนัก 4.97643 g เมื่อนำน้ำหนักเฉลี่ยของยาแต่ละเม็ดได้น้ำหนัก 0.24882 g/เม็ด จากนั้นบดยาทั้ง 20 เม็ด ให้เป็นผงละเอียด แล้วชั่งมา 0.25723 g จากนั้นละลายในเมทานอลปริมาตร 10 ml นำไป sonicate ประมาณ 15 – 20 นาที นำไปกรองและนำสารละลายที่กรองได้ไปปรับปริมาตรเป็น 25 ml ด้วยเมทานอล นำสารละลายที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟิโพลอร์เรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี โดยใช้วิธี Standard addition ได้ผลดังรูปที่ 4.25 เมื่อทำการตรวจวัดด้วยหัวไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน (GC) และได้ผลดังรูปที่ 4.26 เมื่อทำการตรวจวัดด้วยหัวไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC)



รูปที่ 4.25 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสที่ตรวจวัดได้กับความเข้มข้นของซินนาริซินมาตรฐานที่เติมลงไป เมื่อตรวจวัดด้วยหัวไฟฟ้า GC

จากการคำนวณจากสมการความชันของกราฟพบว่าตัวอย่างยาที่เติมลงไปมีความเข้มข้น 42.68 ppm ซึ่งเตรียมมาจากสารละลายตัวอย่างปริมาตร 1 ml แล้วปรับปริมาตรสุดท้ายเป็น 25 ml ดังนั้นจึงมีความเข้มข้นเดิมก่อนทำ Standard addition 1066.87 ppm ซึ่งเตรียมจากผงยา 0.25723 g ในเมทานอล 25 ml ดังนั้นมีปริมาณซินนาริซินในผงยาเท่ากับ 26.67 mg เมื่อคำนวณกลับเป็นปริมาณซินนาริซินในเม็ดยาจากน้ำหนักยาเฉลี่ยต่อเม็ด (0.24882 g) พบว่ามีปริมาณซินนาริซิน 25.80 mg/เม็ด จากผลถากยาระบุว่าในเม็ดยามีปริมาณ ซินนาริซิน 25 mg/เม็ด คิดเป็น 103.20 % recovery

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.26 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสที่ตรวจวัดได้กับความเข้มข้นของคลอโรฟิลล์ที่เติมลงไป เมื่อตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า MWNT-GC

จากการคำนวณจากสมการความชันของกราฟพบว่าตัวอย่างยาที่เติมลงไปมีความเข้มข้น 41.86 ppm ซึ่งเตรียมมาจากสารละลายตัวอย่างปริมาตร 1 ml แล้วปรับปริมาตรสุดท้ายเป็น 25 ml ดังนั้นจึงมีความเข้มข้นเดิมก่อนทำ Standard addition 1046.61 ppm ซึ่งเตรียมจากผงยา 0.25723 g ในเมทานอล 25 ml ดังนั้นมีปริมาณคลอโรฟิลล์ในผงยาเท่ากับ 26.62 mg เมื่อคำนวณกลับเป็นปริมาณคลอโรฟิลล์ในเม็ดยาจากน้ำหนักยาเฉลี่ยต่อเม็ด (0.24882 g) พบว่ามีปริมาณคลอโรฟิลล์ 25.74 mg/เม็ด จากผลการระบุว่าในเม็ดยามีปริมาณคลอโรฟิลล์ 25 mg/เม็ด คิดเป็น 102.96 % recovery

ซึ่งในการทดลองนี้ได้ใช้ยี่ห้อ STUZINE ของบริษัท ยูโทเปียน จำกัด ซึ่งระบุที่ฉลากยาว่ามีปริมาณคลอโรฟิลล์ 25 mg/เม็ด ซึ่งจากข้อกำหนดของกระทรวงสาธารณสุขระบุว่าต้องมีปริมาณตัวยาสำคัญ 90.0-110.0 % [37] จะเห็นว่า การตรวจวัดปริมาณคลอโรฟิลล์ในเม็ดยาอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาการตรวจวิเคราะห์ซิงนาริซีนโดยใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน (GC) และขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC) ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 พบว่าขั้วไฟฟ้าทั้งคู่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของซิงนาริซีนที่ศักย์ไฟฟ้า 0.95 V แต่ขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC) ให้สัญญาณกระแสออกซิเดชันสูงกว่าขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน (GC) เนื่องจากคาร์บอนนาโนทิวบ์มีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ดีและสามารถเพิ่มพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าทำให้เกิด Electron transfer reaction ได้ดีขึ้น จากการศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการตรวจวัดซิงนาริซีนด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี พบว่าสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 เป็นสารละลาย อิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมในการตรวจวัดซิงนาริซีน จากการศึกษาความเข้มข้นและปริมาตรของสารแขวนลอย (Suspension) MWNT/DMF ที่ใช้ในการปรับปรุงขั้วไฟฟ้า พบว่าเมื่อใช้สารแขวนลอย (Suspension) MWNT/DMF ที่มีความเข้มข้น 2 mg/ml ปริมาตร 10  $\mu$ l ให้กระแสออกซิเดชันจากการตรวจวัดซิงนาริซีนสูงที่สุด การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของซิงนาริซีนบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน (GC) และขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC) ในสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 เป็นกระบวนการเกิดปฏิกิริยาแบบ Diffusion control ขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน (GC) มีช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงในการตรวจวัดซิงนาริซีนอยู่ในช่วง 10–100 ppm ( $R^2=0.9977$ ) มีขีดจำกัดในการตรวจวัดซิงนาริซีนเท่ากับ 0.47 ppm (S/N=3) มีค่าการทำซ้ำ 3.16 %RSD (n=20) ขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC) มีช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงในการตรวจวัดซิงนาริซีนอยู่ในช่วง 5–100 ppm ( $R^2=0.9979$ ) มีขีดจำกัดในการตรวจวัดซิงนาริซีนเท่ากับ 0.24 ppm (S/N=3) มีค่าการทำซ้ำ 5.27 %RSD (n=20) มีอายุการใช้งาน 5 ครั้ง และจากการทดลองตรวจวัดซิงนาริซีนในตัวอย่างยาด้วยขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน (GC) และขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC) พบว่าขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน (GC) มีค่า % recovery เท่ากับ 103.20 % recovery และขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC) มีค่า % recovery เท่ากับ 102.96 % recovery

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. จากการศึกษาการปรับปรุงขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์พบว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เคลือบไว้บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าหลุดออกจากขั้วไฟฟ้าได้ง่าย จึงควรหาวิธีเคลือบผิวหน้าขั้วไฟฟ้าให้ดีกว่านี้
2. อาจเพิ่มประสิทธิภาพในการตรวจวัดได้มากขึ้นหากเปลี่ยนจากมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ไปใช้ซิงเกิลวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ในการปรับปรุงขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน เนื่องจากซิงเกิลวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์มีคุณสมบัติทางไฟฟ้าดีกว่าแบบมัลติวอลล์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

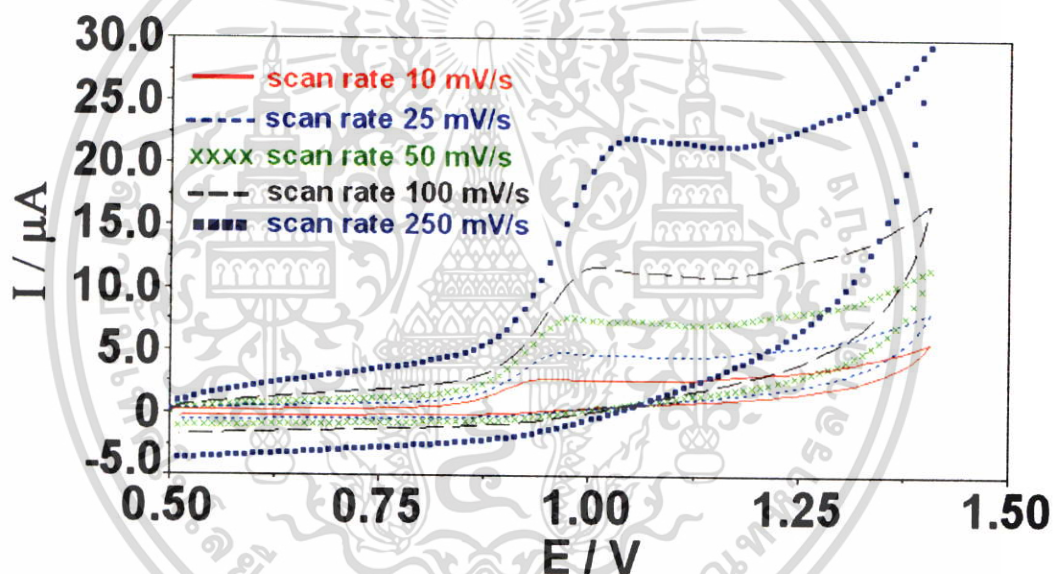
## เอกสารอ้างอิง

- [1] “Drug Control Division.” [Online]. Available :  
<http://www.fda.moph.go.th/eng/drug/intro.stm>. 2005
- [2] “Law and Regulations.” [Online]. Available :  
<http://www.fda.moph.go.th/eng/drug/laws.stm>. 2005
- [3] Sweetman c. s. **Martindale :The Complete Drug Reference.** 33<sup>rd</sup> ed. London : The Pharmaceutical Press. 2002. p. 413
- [4] Hassan S.M. S., Elmosallamy A.F. M. and Abbas B. A. “LC and TLC determination of cinnarizine in pharmaceutical preparations and serum.” **J.Pharm. Biomed. Anal.**, vol.28, 2002. pp. 711-719.
- [5] Argekar A.P and Shah S.J “Simultaneous determination of cinnarizine and domperidone maleate from tablet dosage form by reverse phase ion pair high performance liquid chromatography.” **J.Pharm. Biomed. Anal.**, vol.19, 1999. pp. 813-817
- [6] Abdine H., Belal F. And Zoman N. “Simple Spectrophotometric determination of cinnarizine in its dosage form.” **Il Farmaco.**, vol.57, 2002. pp. 267-271.
- [7] Zhao F., Xu B., Zhang Z. and Tong S. “Study on the charge-Transfer reaction between 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane and drug” **J.Pharm.Biomed.Anal.**, vol.21, 1999. pp. 355-360.
- [8] Townshend A., Youngvives N., Wheatley R. A. and Liawruangrath S. “Flow-injection determination of cinnarizine using surfactant-enhanced permanganate chemiluminescence.” **Anal. Chem. Acta.**, vol.499, 2003. pp. 223-233.
- [9] Meyyappan M. **Carbon Nanotubes Science and Applications.** Florida : CRC Press. 2004. pp. 2, 65-98
- [10] **The Merk Index.** 13<sup>th</sup> ed. USA. : Merck & Co.Inc. 2001. p. 401
- [11] “Cinnarizine.” [Online]. Available :  
<http://www.infomed.org/100drugs/frames/cinfram.html>. 2005
- [12] “Cinnarizine : Indications and Doses.” [Online]. Available :  
<http://www.geocities.com/HotSprings/Bath/8143/drugdatabase.html>. 2005
- [13] Skoog D. A., West M. W. and Holler F. J. **Analytical chemistry : An Introduction.** 5<sup>th</sup> ed. Philadelphia. 1990

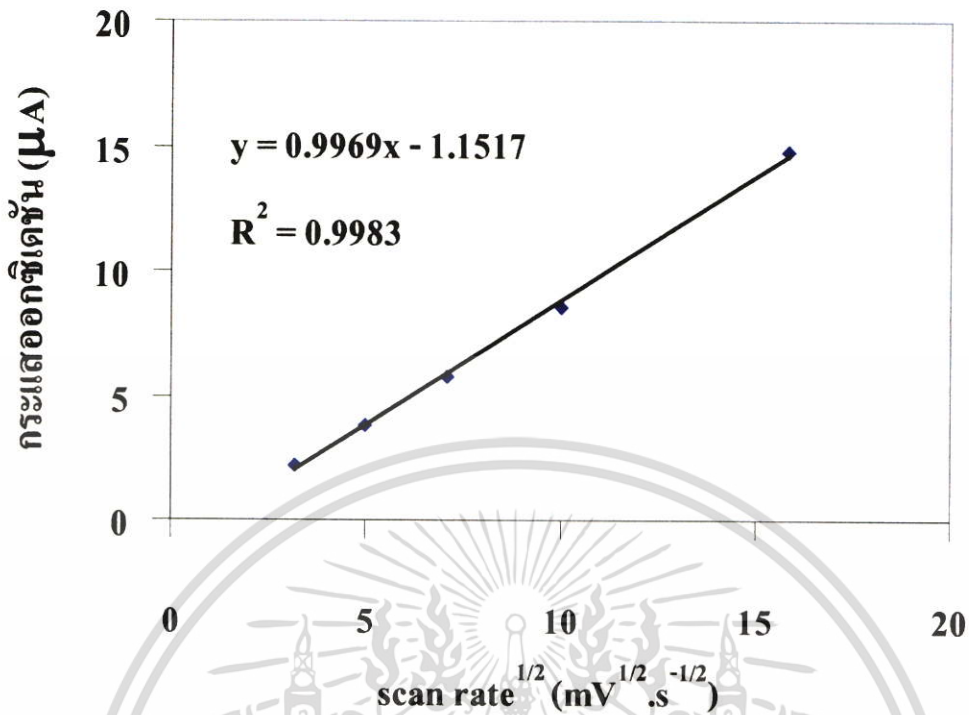
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.7 ผลการศึกษาผลของ scan rate ต่อการเกิดปฏิกิริยาของซินนาริซินบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

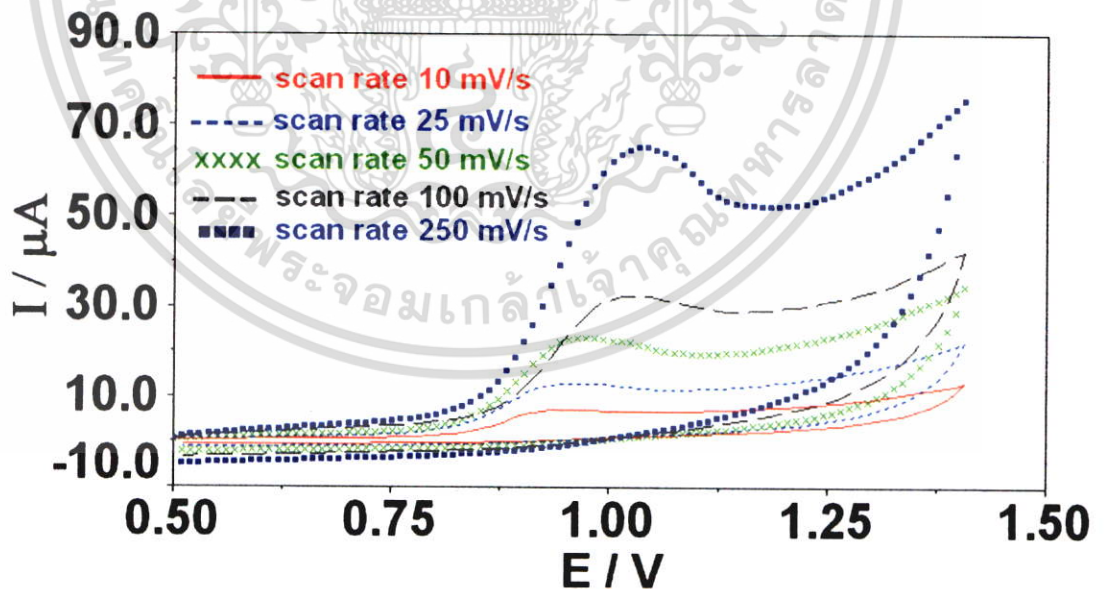
จากการศึกษาผลของ scan rate ต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของซินนาริซินโดยนำขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน (GC) และขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC) มาทดสอบกับสารละลายซินนาริซินเข้มข้น 100 ppm ใน 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี โดยสแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0.50 ถึง 1.40 V (เทียบกับขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl) scan rate 10 25 50 100 และ 250 mV/s (ทุกครั้งที่เปลี่ยนอัตราการสแกนต้องใช้ขั้วไฟฟ้า MWNT-GC ที่เตรียมใหม่) เมื่อนำผลที่ได้มาเขียนกราฟระหว่าง รากที่สองของ scan rate กับกระแส ได้ผลดังรูปที่ 4.17 กับ รูปที่ 4.18 สำหรับการตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า GC และรูปที่ 4.19 กับ รูปที่ 4.20 สำหรับการตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า MWNT-GC



รูปที่ 4.17 ไซคลิกโวลแทม โนแกรมของซินนาริซิน 100 ppm ใน 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC scan rate ต่างๆ



รูปที่ 4.18 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างกระแส กับ รากที่สองของ scan rate โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC



รูปที่ 4.19 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของซินนาริซีน 100 ppm ใน 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 โดยใช้ขั้วไฟฟ้า MWNT-GC scan rate ต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [14] Rieger P. H. **Electrochemistry**. New Jersey : Prentice-Hall Inc. 1987 p. 5
- [15] Crow D.R. **Principle and Applications of Electrochemistry**. 3<sup>rd</sup> ed. London : Chapman & Hall. 1991. p. 84
- [16] Skoog D.A. and Leary J.J. **Principle of Instrumental Analysis**. 4<sup>th</sup> ed. Fort Worth : Saunder College. 1992. pp. 535 – 564.
- [17] Cunningham A.J. **Introduction to Bioanalytical Sensor**. NewYork : John Wiley & Son. 1998. p. 234.
- [18] Sawyer D.T., Sobkowiak A. and Roberts J.L. **Electrochemistry for Chemist**. 2<sup>nd</sup> ed. New York : John Wiley & Sons. 1995. p. 444.
- [19] Hall E.A.H. **Biosensors** . Buckingham : Open University. 1990. pp. 99-101.
- [20] Wang J. **Analytical Electrochemistry**. 2<sup>nd</sup> ed. New York : Wiley-VCH 2000. pp. 32-33, 100-107.
- [21] Bard A.J. and Faulkner L.R. **Electrochemical Methods: Fundamental and Application** 2<sup>nd</sup> ed. New York : John Wiley & Sons. 2001. p. 236.
- [22] Gosser Jr.D.k. **Cyclic voltammetry:Simulation and Analysis of Reaction Mechanism** New York : VCH. 1993. p. 98.
- [23] Paul M. **Fundamentals of Electroanalytical Chemistry**. Chichester : Wiley-VCH 2002. pp. 176-185
- [24] “**Synthesis of Carbon Nanotubes by Chemical Vapor Deposition Method in Thailand.**” [Online]. Available : [http://www.thaiscience.com/lab\\_vol/p13/p13carbon%20nanotubes.htm](http://www.thaiscience.com/lab_vol/p13/p13carbon%20nanotubes.htm). 2005.
- [25] Reich S., Thomsen C. and Maultzsch J. **Carbon Nanotubes**. New York : Wiley-VCH. 2004. p. 31.
- [26] “**Nanotube.**” [Online]. Available: <http://www.ntp.com.cn>. 2005.
- [27] Singjai P., “Production of low-cost carbon nanotubes for industrial uses.” NSTDA Annual Conference S&T inThailand Towards the Molecular Economy 27-30 March 2005.
- [28] Wang J.,Hocevar B. S. and Ogoreve B. “Carbon nanotube-modified glassy carbon for adsorptive stripping voltammetric detection of ultratrace level of 2,4,6- trinitrotoluene **Electrochem. Commun.**, vol.6, 2004. pp. 176-179.

- [29] Yan X., Pang D. and Lu Z. "Electrochemical behavior of L-dopa at single-wall carbon nanotube-modified glassy carbon electrodes." **J.Electroanal.Chem.**, vol.569, 2004. pp. 47-52.
- [30] Hang W., Hu W. and Song J. "Adsorptive stripping voltammetric determination of 4-aminophenol at a single-wall carbon nanotubes film coated electrode" **Talanta.**, vol.61, 2003. pp. 411-416.
- [31] Wu K., Sun Y. and Hu S. "Development of an amperometric indole-3-acetic acid sensor based on carbon nanotubes film coated glassy carbon electrode." **Sensor. Actuator.B.**, vol.96, 2003. pp. 658-662.
- [32] Wang J., Li M, Shi Z., Li N. and Gu Z. "Electrocatalytic oxidation of 3,4-dihydroxyphenylacetic acid at a glassy carbon electrode modified with single-wall carbon nanotubes" **Electrochem. Acta.**, vol.47, 2001 pp. 651-657.
- [33] Randhir P.D. and Wang J. "Electrochemical detection of carbohydrates at carbon-nanotube modified glassy-carbon electrodes" **Electrochem. Commun.**, vol.6, 2004. pp. 284-287
- [34] Valentini F., Amine A., Orlanducci S. and Pallleschi G. "Carbon nanotube purification: preparation and characterization of carbonnanotube paste electrode" **Anal.Chem.**, vol.75, 2003. pp. 5413-5421.
- [35] Mojtaba S. and Khalil F. "Electrochemical Behavior and Determination of Ketoconazole from Phramaceutical Preparations" **Electroanalysis.**, vol.12(6), 2000 pp. 429-433.
- [36] Miller J.C. and Miller J.N. . **Statistics for Analytical Chemistry** 3<sup>rd</sup>ed. Chichester : Ellis Horwood Limited. 1994. p.105.
- [37] "Cinnarizine" [Online]. Available:  
[http://dmsic.moph.go.th/quality/quality1\\_3.php?id=29](http://dmsic.moph.go.th/quality/quality1_3.php?id=29). 2005.



## ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ก

### การเตรียมสารเคมี

#### ก.1 การเตรียมสารละลายโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต 1.0 M ปริมาตร 100 ml

ชั่งโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , MW 136.09 ความบริสุทธิ์ 99.5 %) น้ำหนัก 13.6774 g นำมาละลายในน้ำปราศจากไอออนและปรับปริมาตรเป็น 100 ml

#### ก.2 การเตรียมสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 ปริมาตร 100 ml

ปีเปตสารละลาย 1.0 M โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟตปริมาตร 10 ml เติมน้ำปราศจากไอออนให้มีปริมาตรประมาณ 70 ml เติมนีเมทานอลลงไป 20 ml ปรับ pH เป็น 4.0 ด้วยกรดฟอสฟอริกเข้มข้น ปรับปริมาตรสุดท้ายให้เป็น 100 ml ด้วยน้ำปราศจากไอออน

#### ก.3 การเตรียมสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 3.5 ปริมาตร 100 ml

ปีเปตสารละลาย 1.0 M โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟตปริมาตร 10 ml เติมน้ำปราศจากไอออนให้มีปริมาตรประมาณ 70 ml เติมนีเมทานอลลงไป 20 ml ปรับ pH เป็น 3.5 ด้วยกรดฟอสฟอริกเข้มข้น ปรับปริมาตรสุดท้ายให้เป็น 100 ml ด้วยน้ำปราศจากไอออน

#### ก.4 การเตรียมสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 3.0 ปริมาตร 100 ml

ปีเปตสารละลาย 1.0 M โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟตปริมาตร 10 ml เติมน้ำปราศจากไอออนให้มีปริมาตรประมาณ 70 ml เติมนีเมทานอลลงไป 20 ml ปรับ pH เป็น 3.0 ด้วยกรดฟอสฟอริกเข้มข้น ปรับปริมาตรสุดท้ายให้เป็น 100 ml ด้วยน้ำปราศจากไอออน

#### ก.5 การเตรียมสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 2.5 ปริมาตร 100 ml

ปีเปตสารละลาย 1.0 M โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟตปริมาตร 10 ml เติมน้ำปราศจากไอออนให้มีปริมาตรประมาณ 70 ml เติมนีเมทานอลลงไป 20 ml ปรับ pH เป็น 2.5 ด้วยกรดฟอสฟอริกเข้มข้น ปรับปริมาตรสุดท้ายให้เป็น 100 ml ด้วยน้ำปราศจากไอออน

#### ก.6 การเตรียมสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 2.0 ปริมาตร 100 ml

ปีเปตสารละลาย 1.0 M โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟตปริมาตร 10 ml เติมน้ำปราศจากไอออนให้มีปริมาตรประมาณ 70 ml เติมนีเมทานอลลงไป 20 ml ปรับ pH เป็น 2.0 ด้วยกรดฟอสฟอริกเข้มข้น ปรับปริมาตรสุดท้ายให้เป็น 100 ml ด้วยน้ำปราศจากไอออน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**ก.7 การเตรียมสารละลายมาตรฐานซึนนาไรซีนเข้มข้น 2,500 ppm ปริมาตร 100 ml**

ซึนนาไรซีน (ความบริสุทธิ์ 99%) น้ำหนัก 0.2525 g ละลายในเมทานอลแล้วปรับปริมาตรเป็น 100 ml ด้วยเมทานอล

**ก.8 การเตรียมสารละลายซึนนาไรซีนมาตรฐานเข้มข้น 5,000 ppm ปริมาตร 100 ml**

ซึนนาไรซีน (ความบริสุทธิ์ 99%) น้ำหนัก 0.5050 g ละลายในเมทานอลแล้วปรับปริมาตรเป็น 100 ml ด้วยเมทานอล

**ก.9 การเตรียมสารละลายซึนนาไรซีนมาตรฐานเข้มข้น 250 ppm ปริมาตร 100 ml**

ปิเปตสารละลายซึนนาไรซีนมาตรฐานเข้มข้น 5,000 ppm ปริมาตร 5 ml ปรับปริมาตรเป็น 100 ml ด้วยเมทานอล

**ก.10 การเตรียมสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 ปริมาตร 1000 ml**

ซึนโทแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (MW 136.09 ความบริสุทธิ์ 99.5%) น้ำหนัก 13.6774 g ละลายในน้ำปราศจากไอออนให้มีปริมาตรประมาณ 750 ml เติมเมทานอล 200 ml ปรับ pH เป็น 4.0 ด้วยกรดฟอสฟอริกเข้มข้น ปรับปริมาตรสุดท้ายเป็น 1000 ml ด้วยน้ำปราศจากไอออน

ก.11 การเตรียมสารละลายซินนาริซีนในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0  
ความเข้มข้นต่าง ๆ ปริมาตร 25 ml

ตารางที่ก.1 การเตรียมสารละลายซินนาริซีนความเข้มข้นต่าง ๆ

ความเข้มข้นซินนาริซีน (ppm)	ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานที่ใช้ (ppm)	ปริมาตรที่ใช้ (ml)
0.5	250	0.05
1	250	0.1
3	250	0.3
5	250	0.5
10	250	1.0
20	250	2.0
50	2500	0.5
100	2500	1.0
200	5000	1.0
400	5000	2.0
800	5000	4.0

ปรับปริมาตรเป็น 25 ml ด้วย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0

## ภาคผนวก ข.

## ผลการทดลองและการคำนวณ

## ข.1 ผลการศึกษา pH ที่เหมาะสมในการตรวจวัดซินนาริซิน

จากการตรวจวัดสารละลายซินนาริซินความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 2.0 2.5 3.0 3.5 และ 4.0 ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรีโดยสแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0.50 ถึง 1.40 V (เทียบกับขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl) scan rate 25 mV/s pulse amplitude 25 mV ด้วยขั้วไฟฟ้า GC ให้ผลการทดลองดังตารางที่ ข.1 และเมื่อตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า MWNT-GC ให้ผลการทดลองดังตารางที่ ข.2

ตารางที่ ข.1 ผลการทดลองการศึกษา pH ที่เหมาะสมในการตรวจวัดซินนาริซินด้วยขั้วไฟฟ้า GC

pH	ศักย์ไฟฟ้า (V)	กระแสออกซิเดชัน ( $\mu\text{A}$ )			
		1	2	3	เฉลี่ย
2.0	1.099	1.365	1.342	1.333	1.347
2.5	1.044	1.440	1.449	1.466	1.452
3.0	1.004	1.733	1.712	1.709	1.718
3.5	0.978	1.781	1.773	1.801	1.785
4.0	0.953	2.124	2.068	2.109	2.100

ตารางที่ ข.2 ผลการทดลองการศึกษา pH ที่เหมาะสมในการตรวจวัดซินนาริซินด้วยขั้วไฟฟ้า MWNT-GC

pH	ศักย์ไฟฟ้า (V)	กระแสออกซิเดชัน ( $\mu\text{A}$ )			
		1	2	3	เฉลี่ย
2.0	0.999	1.987	2.055	1.767	1.936
2.5	0.943	2.832	2.754	2.911	2.832
3.0	0.938	3.952	4.087	4.011	4.017
3.5	0.913	5.133	5.205	5.199	5.179
4.0	0.908	5.664	5.505	5.575	5.581

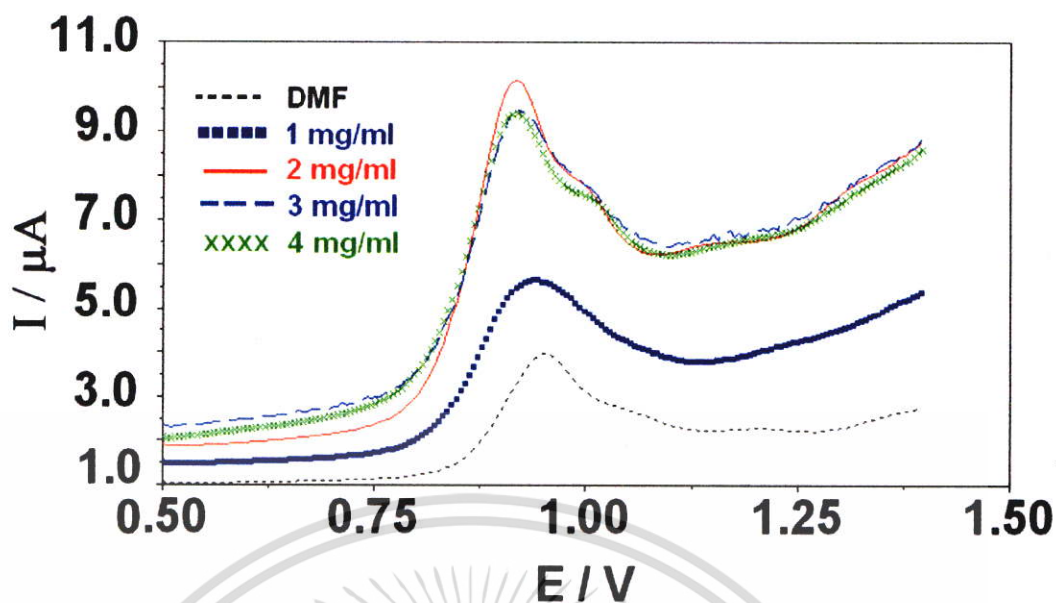
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ข.2 ผลการศึกษาผลของความเข้มข้นของสารแขวนลอย (Suspension) มัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์/DMF ในการตรวจวัดซินนาริซีน

จากการเตรียมขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC) โดยปีเปตสารแขวนลอย (Suspension) ของมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์/DMF ที่มีความเข้มข้น 1 mg/ml 2 mg/ml 3 mg/ml และ 4 mg/ml มา 10  $\mu$ l หยดลงผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน ที่ให้แห้งแล้วนำไปตรวจวัดซินนาริซีนด้วยเทคนิคคิฟเฟอร์เรนเซียลพัลส์ โวลแทมเมตรี โดยเตรียมสารละลายซินนาริซีนให้มีความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0.50 ถึง 1.40 V (เทียบกับขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl) scan rate 25 mV/s pulse amplitude 25 mV โดยพิจารณาจากความเข้มข้นสารแขวนลอย (Suspension) ที่ให้กระแสออกซิเดชันที่สูงที่สุด ให้ผลการทดลองดังตารางที่ ข.3 และรูปที่ ข.1

ตารางที่ข.3 ผลการทดลองการศึกษาผลของความเข้มข้นสารแขวนลอย (Suspension) ของมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์/DMF ในการตรวจวัดซินนาริซีน

ความเข้มข้นสารแขวนลอย (mg/ml)	กระแสออกซิเดชัน ( $\mu$ A)			
	1	2	3	เฉลี่ย
DMF	2.013	2.166	2.074	2.084
1 mg/ml	3.215	3.186	3.354	3.252
2 mg/ml	5.551	5.605	5.527	5.561
3 mg/ml	5.327	5.433	5.488	5.416
4 mg/ml	5.406	5.315	5.429	5.383



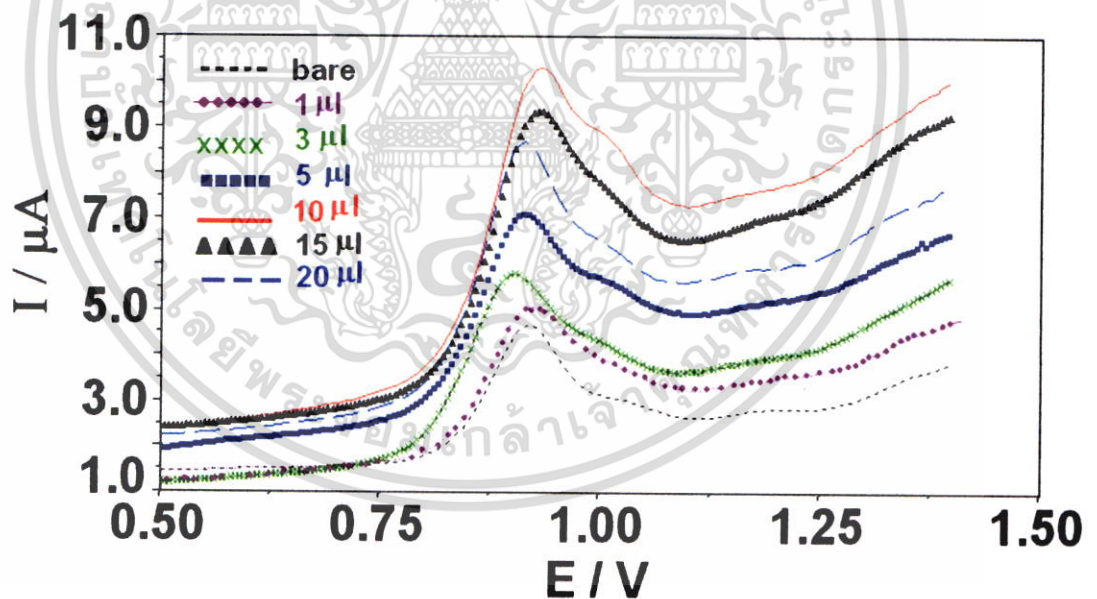
**รูปที่ข.1** พัลส์โวลแทมโมแกรมของสารละลายซินนาริซินความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 โดยใช้ขั้วไฟฟ้า MWNT-GC ที่เตรียมจากสารแขวนลอย (Suspension) ความเข้มข้น ต่างๆ scan rate 25 mV/s pulse amplitude 25 mV

### **ข.3 ผลการศึกษาผลของปริมาณของสารแขวนลอย (Suspension) มัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวป์/DMF ในการตรวจวัดซินนาริซิน**

จากการศึกษาโดยเตรียมขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวป์ (MWNT-GC) โดยเปิดสารแขวนลอย (Suspension) ของมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวป์/DMF ที่มีความเข้มข้น 2 mg/ml มา 1 3 5 10 15 และ 20  $\mu$ l หยดลงผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนทิ้งให้แห้งแล้วนำไปตรวจวัดซินนาริซินด้วยเทคนิคโพลาไรซ์เรซินเซียลพัลส์โวลแทมเมทรี โดยเตรียมสารละลายซินนาริซินให้มีความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0.50 ถึง 1.40 V (เทียบกับขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl) scan rate 25 mV/s pulse amplitude 25 mV ให้ผลการทดลองดังตาราง ข.4 และรูปที่ ข.2

ตารางที่ข.4 ผลการทดลองการศึกษาผลของปริมาณสารแขวนลอย (Suspension) ของมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวป์/DMF ในการตรวจวัดซิงนาริซีน

ปริมาตรของ suspension MWNT 2 mg/ml ( $\mu\text{l}$ )	กระแสออกซิเคชัน ( $\mu\text{A}$ )			
	1	2	3	เฉลี่ย
Bare	2.254	2.197	2.243	2.231
1	2.596	2.615	2.689	2.633
3	2.868	2.805	2.801	2.825
5	3.231	3.428	3.389	3.349
10	5.725	5.691	5.539	5.652
15	5.137	4.995	5.083	5.072
20	4.606	4.725	4.654	4.662



รูปที่ข.2 พัลส์โวลแทมโมแกรมของสารละลายซิงนาริซีนความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 โดยใช้ขั้วไฟฟ้า MWNT-GC ที่เตรียมจากสารแขวนลอย (Suspension) ความเข้มข้น 2 mg/ml ปริมาตร ต่างๆ scan rate 25 mV/s pulse amplitude 25 mV

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### ข.4 ผลการศึกษาผลของ scan rate ต่อการเกิดปฏิกิริยาของซินนารีซินบนผิวหน้า ขั้วไฟฟ้า

จากการศึกษาผลของ scan rate ต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของซินนารีซิน โดยนำขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน (GC) และขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวป์ (MWNT-GC) มาตรวจวัดซินนารีซินด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี โดยเตรียมสารละลายซินนารีซินให้มีความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0.50 ถึง 1.40 V (เทียบกับขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl) scan rate 10 25 50 100 และ 250 mV/s ทุกครั้งที่เปลี่ยนอัตราการสแกนต้องใช้ขั้วไฟฟ้า MWNT-GC ที่เตรียมใหม่ ได้ผลการทดลองดังตารางที่ ข.5 และข.6

ตารางที่ข.5 ผลการทดลองการศึกษาผลของ scan rate ต่อการเกิดปฏิกิริยาของซินนารีซินบน  
ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า GC

Scan rate (mV/s)	กระแสออกซิเดชัน ( $\mu\text{A}$ )			
	1	2	3	เฉลี่ย
10	2.239	2.243	2.203	2.228
25	3.784	3.863	3.755	3.801
50	5.793	5.774	5.783	5.783
100	8.705	8.406	8.554	8.555
250	14.683	14.844	14.852	14.793

ตารางที่ข.6 ผลการทดลองการศึกษาผลของ scan rate ต่อการเกิดปฏิกิริยาของซินนารีซินบน  
ผิวหน้าขั้วไฟ MWNT-GC

Scan rate (mV/s)	กระแสออกซิเดชัน ( $\mu\text{A}$ )			
	1	2	3	เฉลี่ย
10	5.242	5.125	5.225	5.197
25	10.742	11.281	11.047	11.023
50	19.93 4	20.082	21.125	20.380
100	35.455	36.443	35.932	35.943
250	68.691	67.558	67.952	68.067

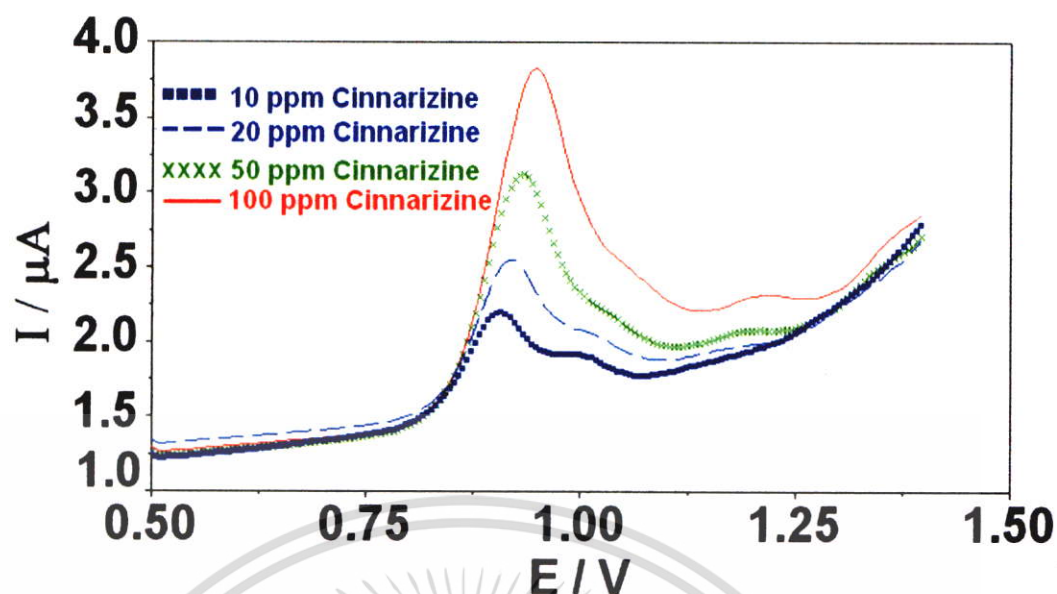
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### ข.5 ผลการศึกษาช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของขั้วไฟฟ้า (Linear range)

จากการนำขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน (GC) และขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC) (โดยใช้สารแขวนลอยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ ความเข้มข้น 2 mg/ml DMF ปริมาตร 10  $\mu$ l) มาตรวจวัดซินนาริซินด้วยเทคนิคคิฟเฟอร์เรนเซียลพัลส์โวลแทมเมตรี โดยเตรียมสารละลายซินนาริซินให้มีความเข้มข้น 0.5 1 3 5 10 20 50 100 200 400 และ 800 ppm ในสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 สแกนศักย์ไฟฟ้าช่วง 0.50 ถึง 1.40 V (เทียบกับขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl) scan rate 25 mV/s และ pulse amplitude 25 mV ได้ผลการทดลองดังตารางที่ ข.7 และรูปที่ ข.3 เมื่อตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า GC และได้ผลการทดลองดังตารางที่ ข.8 และรูปที่ ข.4 เมื่อตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า MWNT-GC

ตารางที่ ข.7 ผลการทดลองการศึกษาช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของขั้วไฟฟ้า GC

ความเข้มข้น (ppm)	กระแสออกซิเดชัน ( $\mu$ A)			
	1	2	3	เฉลี่ย
0.5	0.089	0.088	0.087	0.088
1	0.125	0.118	0.132	0.125
3	0.226	0.225	0.224	0.225
5	0.467	0.464	0.470	0.467
10	0.696	0.715	0.705	0.705
20	0.903	0.892	0.879	0.891
50	1.397	1.424	1.371	1.397
100	2.115	2.051	2.184	2.117
200	3.084	3.054	3.111	3.083
400	4.039	3.956	4.122	4.039
800	4.594	4.722	4.848	4.721

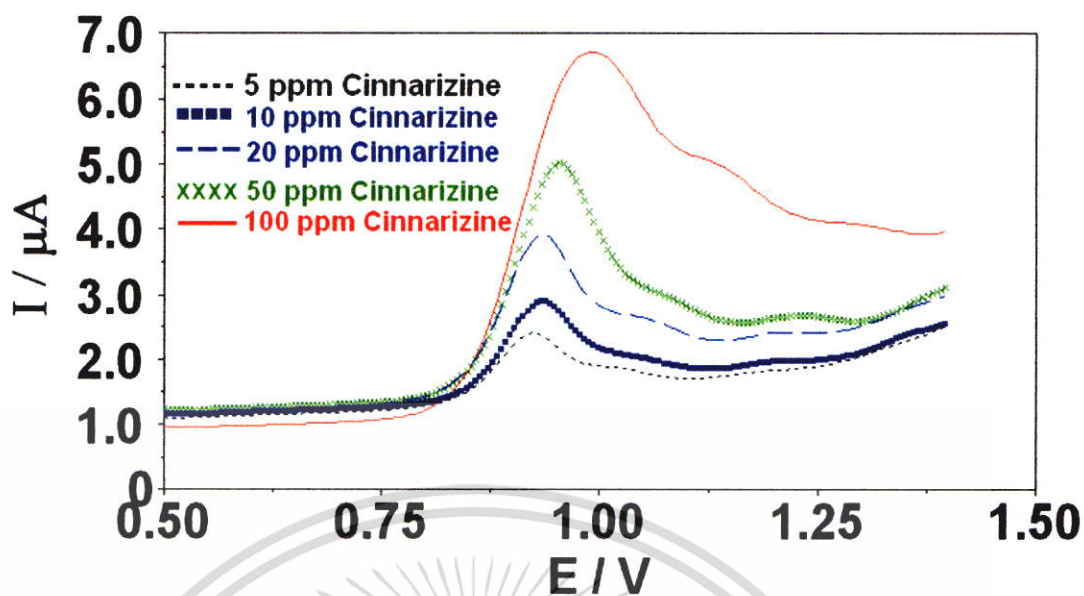


รูปที่ข.3 พัลส์โวลแทมโมแกรมของสารละลายซินนาริซีนความเข้มข้น 10 20 50 และ 100 ppm ในสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 scan rate 25 mV/s pulse amplitude 25 mV โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC

ตารางที่ ข.8 ผลการทดลองการศึกษาช่วงความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรงของขั้วไฟฟ้า MWNT-GC

ความเข้มข้น (ppm)	กระแสออกซิเคชัน ( $\mu\text{A}$ )			
	1	2	3	เฉลี่ย
0.5	0.195	0.200	0.189	0.195
1	0.383	0.368	0.388	0.379
3	0.667	0.681	0.676	0.675
5	1.736	1.699	1.607	1.580
10	2.040	1.912	2.050	2.000
20	2.349	2.202	2.455	2.335
50	3.298	3.288	3.309	3.298
100	5.125	5.237	5.180	5.181
200	6.545	6.602	6.574	6.574
400	7.726	7.770	7.684	7.727
800	8.172	8.209	8.247	8.209

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ข.4 พัลส์โวลแทมโมแกรมของสารละลายซินนาริซีนความเข้มข้น 5 10 20 50 และ 100 ppm ในสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 scan rate 25 mV/s pulse amplitude 25 mV โดยใช้ขั้วไฟฟ้า MWNT-GC

## ข.6 ผลการหาค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด (Detection limit)

จากการนำขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอน (GC) และขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC) มาตรวจวัดสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20%เมทานอล) pH 4.0 ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0.50 ถึง 1.40 V scan rate 25 mV/s และ pulse amplitude 25 mV ทำการวัดค่ากระแสจากสัญญาณ noise 30 จุด แล้วหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน ได้ผลดังตารางที่ ข.9 เมื่อตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า GC และตารางที่ข.10 เมื่อตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า MWNT-GC

ตารางที่ข.9 สัญญาณ Noise ของ 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC

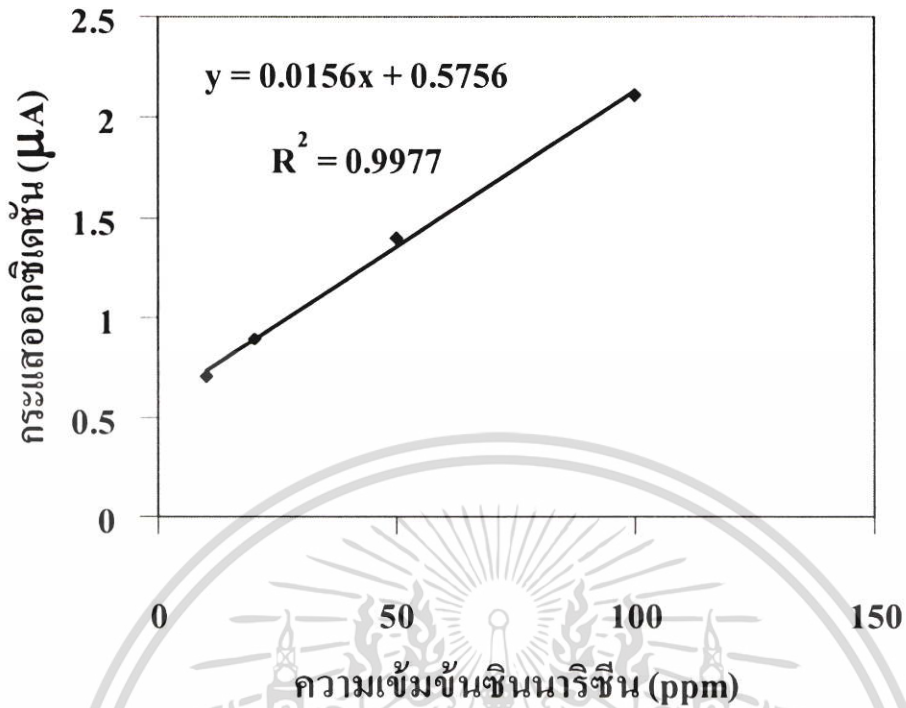
จุดที่	สัญญาณ Noise ( $\mu\text{A}$ )		
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3
1	0.006	0.007	0.009
2	0.009	0.010	0.012
3	0.013	0.011	0.011
4	0.010	0.006	0.008
5	0.005	0.009	0.01
6	0.012	0.011	0.013
7	0.007	0.013	0.006
8	0.009	0.008	0.007
9	0.013	0.011	0.015
10	0.008	0.012	0.009
11	0.011	0.012	0.011
12	0.009	0.007	0.01
13	0.008	0.006	0.009
14	0.007	0.010	0.013
15	0.013	0.006	0.008
16	0.013	0.007	0.009

ตารางที่ 9 (ต่อ)

จุดที่	สัญญาณ Noise ( $\mu A$ )		
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 1
17	0.007	0.013	0.008
18	0.010	0.009	0.011
19	0.009	0.014	0.008
20	0.011	0.008	0.007
21	0.008	0.013	0.012
22	0.012	0.009	0.013
23	0.007	0.010	0.007
24	0.011	0.013	0.008
25	0.008	0.009	0.009
26	0.013	0.011	0.012
27	0.009	0.008	0.01
28	0.011	0.011	0.006
29	0.012	0.012	0.013
30	0.006	0.007	0.006
S	0.00242	0.00240	0.00244
ค่าเฉลี่ยของ สัญญาณ	0.00957	0.00977	0.00967

ค่าเฉลี่ยของ standard deviation ของสัญญาณจากเบลดจ์ คือ 0.00242

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ข.5 ช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของไนไตรต์ที่ตรวจวัดด้วยไอซ์ไฟฟ้า GC

ค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด  $C_L = \frac{3(S_N)}{a}$

เมื่อ  $S_N$  คือ standard deviation ของสัญญาณจากเบลงค์  
 $a$  คือ ความชันของกราฟช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรง

ค่าขีดจำกัดในการตรวจวัดไนไตรต์ด้วยไอซ์ไฟฟ้า GC =  $3(0.00242)/0.0156 = 0.465$  ppm

ตารางที่ข.10 สัญญาณ Noise ของ 0.1 M ฟอสเฟตบัพเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 โดยใช้  
ขั้วไฟฟ้า MWNT-GC

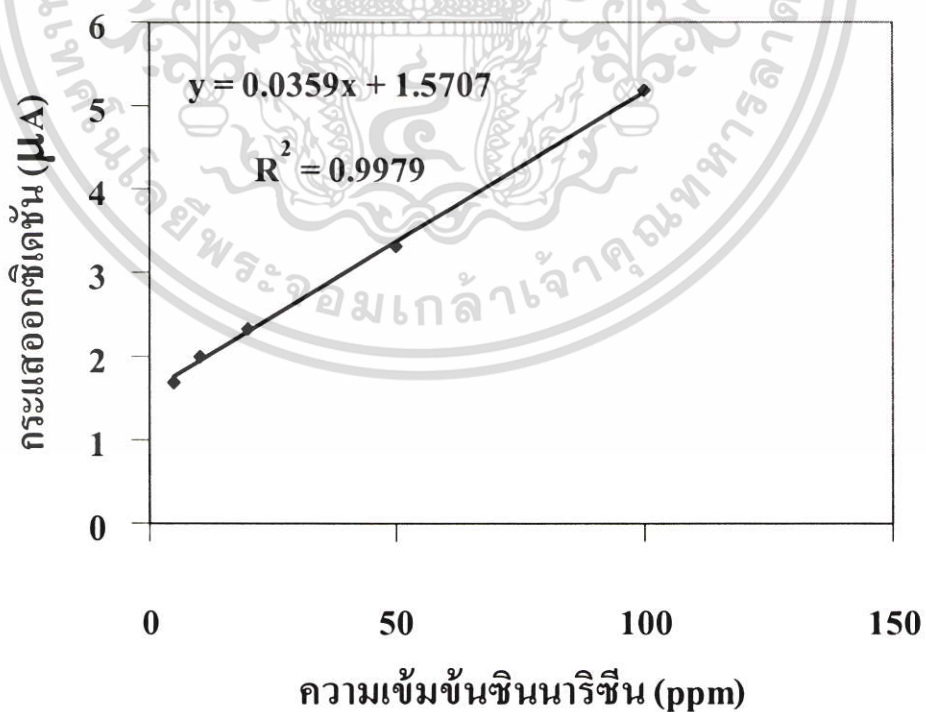
จุดที่	สัญญาณ Noise ( $\mu\text{A}$ )		
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3
1	0.023	0.022	0.019
2	0.022	0.016	0.015
3	0.014	0.018	0.021
4	0.017	0.023	0.020
5	0.021	0.017	0.017
6	0.015	0.019	0.019
7	0.016	0.014	0.018
8	0.022	0.02	0.02
9	0.018	0.015	0.015
10	0.024	0.021	0.022
11	0.016	0.02	0.017
12	0.019	0.017	0.021
13	0.016	0.023	0.018
14	0.017	0.021	0.015
15	0.022	0.016	0.011
16	0.018	0.017	0.017
17	0.017	0.016	0.016
18	0.019	0.023	0.023
19	0.016	0.014	0.018
20	0.015	0.021	0.017
21	0.021	0.015	0.02
22	0.018	0.018	0.024
23	0.019	0.019	0.017
24	0.014	0.021	0.015

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข.10 (ต่อ)

จุดที่	สัญญาณ Noise ( $\mu A$ )		
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3
25	0.018	0.018	0.02
26	0.014	0.015	0.023
27	0.021	0.022	0.019
28	0.021	0.018	0.016
29	0.02	0.021	0.021
30	0.017	0.015	0.019
S	0.00284	0.00286	0.00288
ค่าเฉลี่ยของ สัญญาณ	0.01833	0.0185	0.01843

ค่าเฉลี่ยของ standard deviation ของสัญญาณจากเบสไลน์ คือ 0.00286



รูปที่ข.6 ช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของซินนารีซีนที่ตรวจวัดด้วยได้ขั้วไฟฟ้า MWNT-GC

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\begin{aligned} \text{ค่าขีดจำกัดในการตรวจวัดซินนารีซินด้วยขั้วไฟฟ้า MWNT-GC} &= 3(0.00286) / 0.0359 \\ &= 0.238 \text{ ppm} \end{aligned}$$

## ข.7 ค่าการทำซ้ำ (Reproducibility)

ค่าการทำซ้ำของการวิเคราะห์หาค่าได้โดยค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (Relative Standard deviation, RSD) ซึ่งหาได้โดยการหารค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานด้วยค่าเฉลี่ย ค่า RSD นิยมนำเสนอในรูปแบบของค่าเปอร์เซ็นต์เบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (% RSD) ซึ่งเรียกว่าค่าสัมประสิทธิ์ความแปรปรวน (Coefficient of variation, CV)

คำนวณจากสูตร

$$\begin{aligned} \% \text{ RSD, CV} &= \frac{S}{\bar{X}} \times 100 \\ \text{เมื่อ } \frac{S}{\bar{X}} &= \text{Standard deviation} \\ &= \text{Mean of N Measurements} \end{aligned}$$

นำขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน (GC) และขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC) มาตรวจวัดซินนารีซินด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี โดยเตรียมสารละลายซินนารีซินให้มีความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0.50 ถึง 1.40 V scan rate 25 mV/s และ pulse amplitude 25 mV บันทึกกระแสที่ตรวจวัดได้ จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าไปขัดทำซ้ำแบบเดิม 20 ครั้ง สำหรับขั้วไฟฟ้า MWNT-GC ทุกครั้งที่ทำซ้ำต้องเตรียมขั้วไฟฟ้าใหม่ แล้วนำค่ากระแสที่วัดได้ไปคำนวณหาค่าเปอร์เซ็นต์เบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) โดยผลการทดลองค่าการทำซ้ำของขั้วไฟฟ้า GC ดังแสดงในตารางที่ ข.11 และขั้วไฟฟ้า MWNT-GC ดังแสดงในตารางที่ ข.12

ตารางที่ ข.11 ค่าการทำซ้ำของขั้วไฟฟ้า GC

ครั้งที่	กระแสออกซิเดชัน ( $\mu\text{A}$ )
1	2.124
2	2.068
3	2.109
4	2.254
5	2.197
6	2.243
7	2.115
8	2.051
9	2.184
10	2.201
11	2.208
12	2.184
13	2.158
14	2.258
15	2.303
16	2.166
17	2.251
18	2.269
19	2.115
20	2.184
ค่าเฉลี่ย	2.182
S	0.069
% RSD	3.162

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข.12 ค่าการทำซ้ำของขั้วไฟฟ้า MWNT-GC

ครั้งที่	กระแสออกซิเดชัน( $\mu\text{A}$ )
1	5.238
2	5.125
3	5.237
4	5.505
5	5.527
6	5.433
7	5.055
8	5.773
9	5.239
10	4.905
11	5.551
12	5.605
13	5.114
14	5.126
15	4.996
16	5.245
17	5.348
18	5.899
19	4.873
20	5.511
ค่าเฉลี่ย	5.315
S	0.280
% RSD	5.268

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ข.8 อายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้า (Life time)

จากการนำขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC) มาตรวจวัดซิโนนาโรซีนด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี โดยเตรียมสารละลายซิโนนาโรซีนให้มีความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0.50 ถึง 1.40 V scan rate 25 mV/s และ pulse amplitude 25 mV บันทึกกระแสที่ตรวจวัดได้ จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าออกมาล้างผ่านน้ำกลั่นแล้วทิ้งให้แห้งแล้วนำมาทดลองซ้ำ นับจำนวนครั้งที่ทดลองแล้วทำให้กระแสลดลงครึ่งหนึ่งได้ผลการทดลองดังตารางที่ ข.13

ตารางที่ ข.13 จำนวนครั้งที่วัดกับกระแสออกซิเดชันที่วัดได้จากขั้วไฟฟ้า MWNT-GC

วัดครั้งที่	กระแสออกซิเดชัน ( $\mu\text{A}$ )		
	1	2	3
1	5.328	5.125	5.237
2	3.996	3.793	3.928
3	3.077	2.959	3.024
4	2.831	2.723	2.783
5	2.689	2.587	2.644
6	2.555	2.484	2.538
ค่ากระแสที่ลดลงครึ่งหนึ่งจากการวัดครั้งแรก	2.664	2.563	2.619

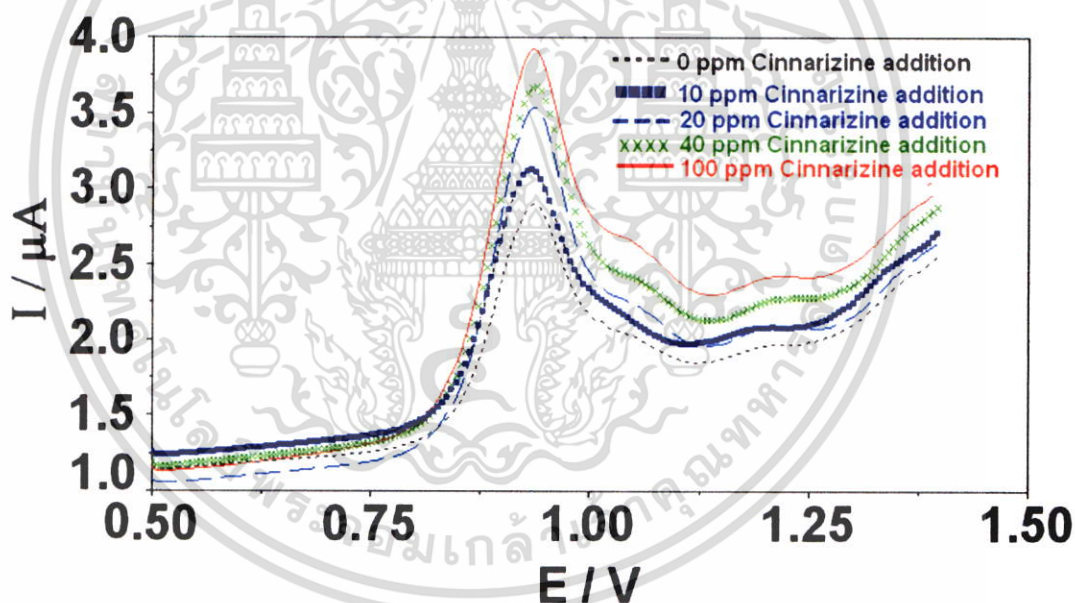
## ข.9 การประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง

จากการนำยาจำนวน 20 เม็ด มีน้ำหนัก 4.97643 g เมื่อนำน้ำหนักเฉลี่ยของยาแต่ละเม็ดได้น้ำหนัก 0.24882 g จากนั้นบดยาทั้ง 20 เม็ด ให้เป็นผงละเอียด แล้วชั่งมา 0.25723 g จากนั้นละลายในเมทานอลปริมาตร 10 ml นำไป sonicate ประมาณ 15–20 นาที นำไปกรองและนำสารละลายที่กรองได้ไปปรับปริมาตรเป็น 25 ml ด้วยเมทานอล นำสารละลายที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรีโดยใช้วิธี Standard addition สำหรับขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน (GC) ให้ผลการทดลองดังตารางที่ ข.14 กับรูปที่ ข.7 และสำหรับขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วย มัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWNT-GC) ให้ผลการทดลองดังตารางที่ ข.15 กับรูปที่ ข.8

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข.14 ผลการทดลองการวิเคราะห์ปริมาณซินนาริซีนในเม็ดยาด้วยวิธี Standard addition โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC

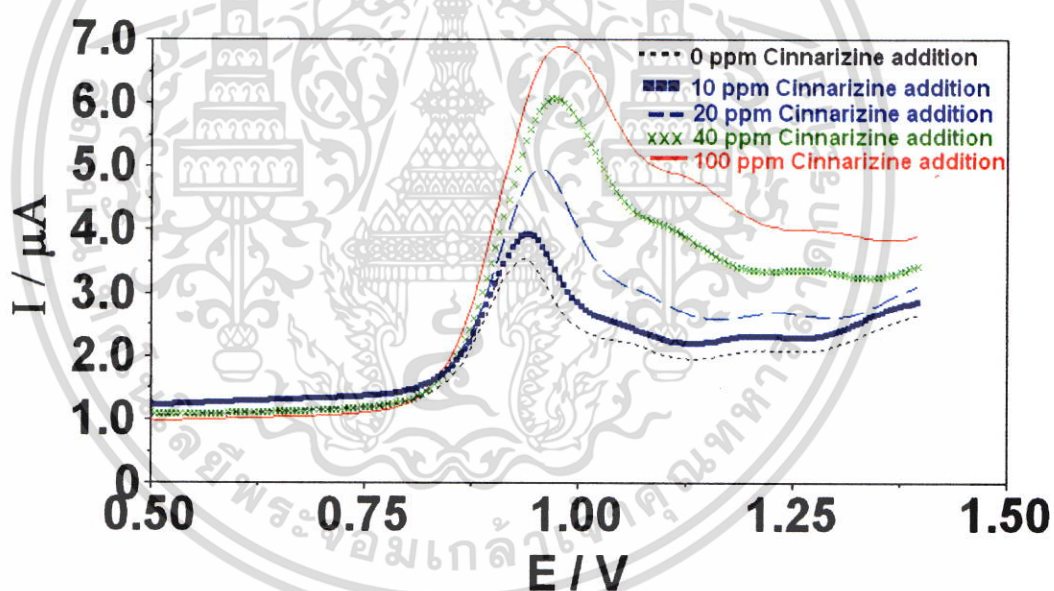
ความเข้มข้นของ ซินนาริซีนมาตรฐาน (ppm)	กระแสออกซิเดชัน ( $\mu\text{A}$ )			
	1	2	3	เฉลี่ย
0	0.9422	0.9308	0.9501	0.9413
10	1.338	1.285	1.303	1.309
20	1.498	1.506	1.522	1.507
40	1.982	1.954	1.978	1.971
60	2.391	2.409	2.415	2.405



รูปที่ข.7 พล็อตโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ซินนาริซีนในเม็ดยาด้วยวิธี Standard addition โดยเติมสารซินนาริซีนมาตรฐาน ให้มีความเข้มข้น 10 20 40 และ 60 ppm ในสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 scan rate 25 mV/s pulse amplitude 25 mV โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC

ตารางที่ ข.15 ผลการทดลองการวิเคราะห์ปริมาณซินนาริซีนในเม็ดยาด้วยวิธี Standard addition โดยใช้ขั้วไฟฟ้า MWNT-GC

ความเข้มข้นของ ซินนาริซีนมาตรฐาน (ppm)	กระแสออกซิเดชัน ( $\mu\text{A}$ )			
	1	2	3	เฉลี่ย
0	2.254	2.360	2.245	2.286
10	2.894	2.951	2.980	2.946
20	3.501	3.398	3.457	3.452
40	4.604	4.777	4.653	4.678
60	5.689	5.638	5.583	5.637



รูปที่ข.8 พัลส์โวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ซินนาริซีนในเม็ดยาด้วยวิธี Standard addition โดยเติมสารซินนาริซีนมาตรฐาน ให้มีความเข้มข้น 10 20 40 และ 60 ppm ในสารละลาย 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (20% เมทานอล) pH 4.0 โดยใช้ขั้วไฟฟ้า MWNT-GC

## ประวัติผู้เขียน

นายพิริยะ ศรีเจ้า เกิดเมื่อวันที่ 9 พฤศจิกายน พศ.2520 ที่จังหวัดราชบุรี สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมี จากมหาวิทยาลัยขอนแก่นในปีการศึกษา 2542 จากนั้นได้เข้าทำงานในตำแหน่งผู้ช่วยนักวิจัยที่ภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยศิลปากรเป็นเวลาประมาณ 1ปี และได้เข้าศึกษาต่อระดับปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี (เคมีวิเคราะห์) คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังในปีการศึกษา 2543



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้